



**Universidade de
Aveiro
2010**

Departamento de Física

**Lionnel Reis
Xavier**

**Híbridos Orgânicos-Inorgânicos Para Óptica
Integrada**



**Universidade de
Aveiro
2010**

Departamento de Física

**Lionnel Reis
Xavier**

Híbridos Orgânicos-Inorgânicos Para Óptica Integrada

Dissertação apresentada à Universidade de Aveiro para cumprimento dos requisitos necessários à obtenção do grau de Mestre em Engenharia Física, realizada sob a orientação científica do Professor Doutor Paulo Sérgio de Brito André, Investigador Auxiliar no Instituto de Telecomunicações e Professor auxiliar convidado do Departamento de Física da Universidade de Aveiro e co-orientação da Professora Doutora Maria Rute De Amorim e Sá Ferreira André Investigadora Auxiliar no Laboratório Associado CICECO e Professora Auxiliar convidada do Departamento de Física da Universidade de Aveiro.

o júri

presidente

Prof. Doutor João de Lemos Pinto

Professor Catedrático do Departamento de Física da Universidade de Aveiro e Director do curso de Engenharia Física da Universidade de Aveiro.

arguente

Prof. Doutor Manfred Niehus

Professor Adjunto do Departamento de Engenharia de Electrónica e Telecomunicações e de Computadores do Instituto Superior de Engenharia de Lisboa.

orientador

Prof. Doutor Paulo Sérgio de Brito André

Professor Auxiliar do Departamento de Física da Universidade de Aveiro e Investigador Auxiliar no laboratório Associado Instituto de Telecomunicações.

co-orientadora

Prof. Doutora Maria Rute de Amorim e Sá Ferreira André

Professora Auxiliar do Departamento de Física da Universidade de Aveiro e Investigadora Auxiliar no laboratório Associado CICECO da Universidade de Aveiro.

agradecimentos

Quero agradecer ao Instituto de Telecomunicações pela disponibilização dos sistemas de gravação por escrita directa laser UV e caracterização de guias de onda, ao CICECO pela disponibilidade do material necessário à concepção dos filmes finos, ao Édisson Pecoraro pela ajuda na síntese dos filmes finos e ao Carlos Vicente pelo apoio prestado na gravação e caracterização dos guias de onda. Agradecimentos à Fundação para a Ciência e a Tecnologia, FEDER, COMPETE e ao projecto com a referência. PTDC/CTM/72093/2006.

palavras-chave

Híbridos orgânicos-inorgânicos, óptica integrada, divisores de potência com geometria em Y, escrita directa com laser UV.

resumo

Este trabalho teve como principal objectivo a produção e caracterização de divisores de potência óptica com geometria Y. Para tal, foram fabricados por processo sol-gel filmes finos em substrato de borosilicato com base em híbridos orgânicos-inorgânicos designados por di-ureasis, modificados com diferentes concentrações de tetrapropoxido de zircónio estabilizado em ácido metacrílico. Os filmes produzidos apresentaram espessuras entre $9,02 \pm 0,43 \mu\text{m}$ e $12,15 \pm 0,71 \mu\text{m}$ e índices de refacção entre 1,50 e 1,53, para um comprimento de onda de 532nm, e entre 1,47 e 1,51, para um comprimento de onda de 1550nm. Foram calculados os coeficientes de atenuação, em guias planares com propagação a 532nm obtendo-se um valor mínimo de $1,58 \pm 0,14 \text{dB.cm}^{-1}$. Finalmente foram gravados divisores de potência óptica com geometria Y nos filmes finos com a técnica de escrita directa com laser UV, obtendo-se rácios de acoplamento entre ramos de 50:50.

keywords

Organic-inorganic hybrid, integrated optics, Y-branches coupler, direct UV laser writing.

abstract

This work focus on the fabrication of optical power splitters with Y geometry with coupling ratio of 50:50, using sol-gel derived organic-inorganic hybrids containing methacrylic acid modified with zirconium tetrapropoxide, classed as di-ureasil-zirconium oxo-cluster hybrids. The di-ureasils were processed as thin films on substrates of borosilicate. The films presents thickness values between $9.02 \pm 0.43 \mu\text{m}$ and $12.15 \pm 0.71 \mu\text{m}$ and refractive indices values between 1.50 and 1.53 for 532nm, and between 1.47 and 1.51 for 1550nm. Attenuation coefficients, of planar waveguides with propagation to 532nm, were calculated yielding to $1.58 \pm 0.14 \text{dB.cm}^{-1}$ and $6.46 \pm 0.14 \text{dB.cm}^{-1}$. Finally it was successfully recorded optical power splitter with Y geometry in thin films with the direct UV laser writing technique obtaining ratios of coupling between branches of 50:50.

Índice

CAPÍTULO 1 INTRODUÇÃO	1
1.1 MOTIVAÇÃO E ESTADO DA ARTE.....	1
1.2 CONTRIBUIÇÕES ORIGINAIS.....	10
CAPÍTULO 2.....	11
2.1 MATERIAIS HÍBRIDOS ORGÂNICOS-INORGÂNICOS	11
2.2 ASPECTOS FUNDAMENTAIS	13
CAPÍTULO 3 GUIAS DE ONDA PLANARES	17
3.1 SÍNTESE E PROCESSAMENTO	17
3.2 CARACTERIZAÇÃO DOS FILMES FINOS	20
3.2.1 <i>Determinação do índice de refração e espessura dos filmes finos</i>	20
3.2.2 <i>Determinação da atenuação analisando o espalhamento em filmes finos</i>	22
CAPÍTULO 4 DIVISORES DE POTÊNCIA COM GEOMETRIA Y	27
4.1 DESENVOLVIMENTO DO SISTEMA DE GRAVAÇÃO DOS DIVISORES	27
4.2 CARACTERIZAÇÃO DOS DIVISORES EM Y	33
CAPÍTULO 5 CONCLUSÃO GERAL E PERSPECTIVAS FUTURAS	39

Bibliografia

Capítulo 1 Introdução

1.1 Motivação e estado da arte

O acesso a serviços de banda larga, que suportem taxas de transmissão de dados por cliente, de dezenas ou centenas de Mbits.s^{-1} , está previsto ser baseado em tecnologias de transporte óptico (comunicações ópticas). Várias soluções são propostas para a introdução das tecnologias de componentes ópticas mas o problema na maioria delas é o tamanho da instalação e o custo associado. Actualmente a maioria das instalações para os clientes são conectadas às centrais de informação das operadoras com cabos de cobre mas para se obter uma elevada largura de banda é necessária a substituição ou, no mínimo, a complementação dos cabos de cobre com fibras ópticas [1].

A instalação de uma infra-estrutura totalmente nova é dispendiosa e várias soluções têm sido estudadas para encontrar o transporte óptico mais económico. Essas soluções podem ser classificadas em função da arquitectura, tais como ponto-a-ponto ou difusão passiva. Os conceitos de ponto-a-ponto representam a abordagem convencional para sistemas de longa distância, suportando, por exemplo, protocolos Synchronous Digital Hierarchy (SDH) ou Ethernet. As arquitecturas de difusão passiva, usualmente, designadas como redes ópticas passivas (PONs do inglês *Passive optical networks*), suportam, por exemplo, protocolos Ethernet PON (E-PON), Banda Larga PON (B-PON) ou Gigabyte PON (G-PON) que permite simplificações na arquitectura física da rede [1].

O objectivo final das redes ópticas é proporcionar uma fibra óptica para cada cliente ou casa e é, normalmente, referido como fibra até a porta de casa (FTTH do inglês "*Fibre to the home*"). Em geral, o termo FTTH não restringe o tipo de arquitectura da fibra utilizada. No entanto, FTTH refere-se, tipicamente, a uma rede óptica passiva, que utiliza uma arquitectura do tipo ponto-multiponto, como ilustrado na Figura 1. A rede óptica será, portanto, constituída por componentes não energizados, isto é, não são usados dispositivos activos entre o emissor e o receptor. Neste contexto, a criação de dispositivos em óptica integrada (OI) de baixo custo para multiplexagem como divisores de sinal é de extrema relevância [1, 2].

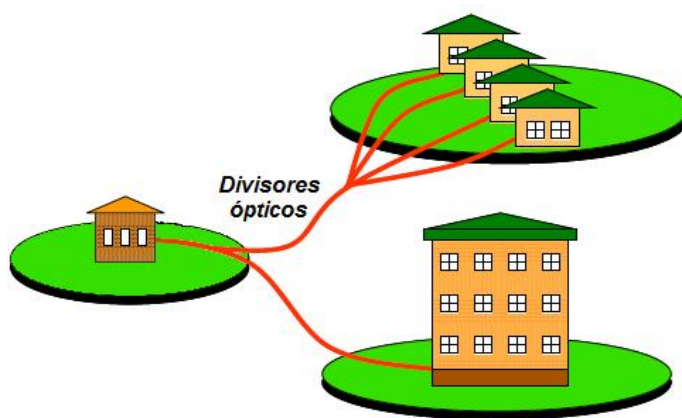


Figura 1: Esquema da arquitectura e terminologia genérica de uma rede óptica passiva. Adaptado de [1].

O conceito de óptica integrada surge na década de 60 e sugere a integração de diversas funcionalidades e processamento do sinal óptico num único substrato. Hoje em dia, um sinal óptico é propagado ao longo de fibras ópticas e, à saída, é transformado em sinais eléctricos para depois serem processados no domínio eléctrico. A óptica integrada possibilita que o processamento do sinal seja efectuado no domínio óptico. Para tal, são concebidos circuitos ópticos integrados, OICs (do inglês “*optical integrated circuits*”), com funcionalidades integradas como, fontes (lasers ou díodos emissores de luz), componentes funcionais (comutadores ou moduladores), interconectores (divisores ou acopladores de potência) e detectores (fotodíodos) [3]. Os OICs podem, depois, ser conectados, por exemplo, a uma ou várias fibras ópticas, criando sistemas de transmissão e processamento de sinal.

Os circuitos ópticos integrados podem ser classificados em híbridos ou monolíticos consoante o número de materiais usados. A dificuldade de concepção de fontes luminosas em OICs monolíticos faz com que estes circuitos necessitem de fontes externas acopladas, tais como lasers ou díodos, ao contrário dos OICs híbridos onde são agrupados vários componentes para conceber o circuito [4].

Os materiais utilizados para a síntese dos circuitos têm que possuir propriedades que satisfaçam os seguintes critérios: transparência para a região espectral de funcionamento, facilidade de processamento, estabilidade física, química, mecânica, eléctrica e térmica, compatibilidade com materiais usados em microelectrónica e tecnologia de fibras ópticas, reduzidas perdas de potência óptica e custo reduzido [5]. As técnicas dominantes para fabricação de estruturas em OI são a deposição por reacção química em chama (FHD do inglês “*flame hydrolysis deposition*”) e química por vapor (CVD do inglês “*Chemical vapor deposition*”) em substrato de vidro [6]. Estes métodos necessitam de altas temperaturas, são dispendiosos e impedem o uso de componentes orgânicos. Comparativamente a estes métodos, a utilização do método sol-gel para a produção de materiais híbridos orgânicos-inorgânicos (HOIs) é uma alternativa atraente, com custo de capital reduzido. Neste contexto, a utilização da óptica integrada, baseada em materiais HOIs para a produção de OICs é prometedora. De entre os vários HOIs destaca-se os di-ureiasis que foram usados para a produção de dispositivos em óptica integrada neste projecto [7-10].

Os componentes ópticos passivos implementados em HOIs, mais reportados, incluem guias de onda planares e em canal. O controlo e a modificação do índice de refração em materiais HOIs são possíveis, por exemplo, com a incorporação de alcóxidos de zircónio e de titânio. A Tabela 1, lista as principais características ópticas (índice de refração e os valores de coeficiente de atenuação) e métodos de síntese, de materiais HOIs. Um dos materiais híbridos, mais utilizados, é o metacriloxipropiltrimetoxissilano (MAPTMS) modificado com Zr para alteração do índice de refração [7-9, 11, 12]. Outros exemplos, envolvem di-ureiasis com agregados de tetra-propóxido de zircónio $Zr(OPr^u)_4$ e ácido metacrílico (McOH) designados por Zr-OMc, na presença e na ausência de MAPTMS [7-9, 13, 14], glicidoxipropiltrimetoxissilano (GPTMS) [15-18], 3-

aminopropiltrietoxissilano (APTES) [18], e metiltrietoxissilano (MTES) com tetraetilortosilicato (TEOS) [19].

Tabela 1: HOIs utilizados para implementação de componentes ópticos. Adaptado de [20].

Híbridos	Comprimento de onda (nm)	Índice de refração	Coefficiente de atenuação (dB·cm ⁻¹)	Componentes ópticos (Processo de produção)	Referências
ORMOCER®	850	1,528	0,07	Guias de onda em canal (Padronização UV)	[21]
	1310	1,418-1,545	<0,02-0,44	Guias de onda em canal (fotolitografia)	[22-25]
	1550	1,508	0,10-0,6		[26]
	633		<1		
MAPTMS-ZrO ₂	543,5	1,5031-1,5143	-	Guias de onda planares e redes de difracção (Escrita directa UV)	[7]
Fluorinated MAPTMS	1550	1,48-1,52	0,1	Guias de onda em canal (Impressão com mascara e radiação UV)	[27]
MAPTMS-ZrO ₂	633	1,39-1,65	<0,62	Guias de onda em canal	[26]
TEOS-PVP-TiO ₂	640	1,56-1,66	1,6-4,2	Guias de onda planares	[16]
di-ureasis-ZrOMc	632,8	1,4990-1,5103	2,0-3,0	Guias de onda em canal (Escrita directa UV)	[28]
	1550	1,4840-1,4933	1,0-1,3		
	532	1,5028-1,5361	-		
	635	1,4968-1,5304	- -		[7, 28]
	1550	1,4788-1,5149			
	543,5	1,5153-1,5296			
	MAPTMS-di-ureasis-ZrOMc	632,8	1,5111-1,5246		0,4-1,5
1550		1,490-1,509	0,6-1,1		
1310		1,42	0,13		

GPTMS-TiO ₂			1,6-6,6	Guias de onda planares	[29]
GPTMS-TiO ₂ -Coumarin 30	1593	1,5061-1,5072	0,78-0,80		
GPTMS-TiO ₂ -BASF	632	~1,54- ~1,66	2-3		[29, 30]
GPTMS-TiO ₂	488	~1,52- ~1,56	<0,5-8		
GPTMS-TEOS-ZrO ₂	633	~1,52- ~1,56	-		[30, 31]
	543,5	1,5007-1,5302	-		
GPTMS-HfO ₂	632,8	1,4960-1,5252	1,7-2,6		[15, 31]
	1550	1,481-1,516	0,4-1,2		
	1550	1,533- ~1,505	-		
Boehmite-GPTMS	543,5	1,6280- 1,7822	-		[18]
TEOT-APTES-TiO ₂	632,8	1,6154 -1,7608	1,88	Guias de onda em canal (Gravação UV em relevo e por impressão)	[18]
	1550	1,5855- 1,7072	1,23		
MAPTMS-ZrOMc	1550	1,5050-1,5090	0,6-1,1		[13]
	1310	-	1		
MAPTMS-ZrOMc	1550	-	1,6		[11, 13]
	543,5	1,6280-1,7822	-		
TEOT-APTES-TiO ₂	632,8	1,6154-1,7608	1,88		[11, 32]
	1550	1,5855-1,7072	1,23		
	1550	1,532	0,5		

Através de diversas técnicas é possível modificar localmente o índice de refração de materiais HOIs, e como tal produzir guias de onda em canal. Por exemplo, a técnica de escrita directa com laser UV [33] permite a produção de guias de onda em canal, com baixas perdas no visível e na região de NIR, em híbridos de di-ureasis-ZrOMc na presença e ausência de MAPTMS [7]. Ambos os tipos de guia de onda suportam modos guiados a 1550nm. A sinergia entre o di-ureasis-ZrOMc e o MAPTMS, com óptima relação molar di-ureasil: MAPTMS: ZrOMc de 1:2:0.40, para aplicações em OI passiva, levou a um valor mínimo do coeficiente de atenuação de 0,6dB.cm⁻¹ a 1550nm [7].

A tecnologia de padronização por radiação UV também foi usada para produzir guias de onda multimodo, em relevo e revestidos, com coeficientes de atenuação reduzida

(0,07dB a 850nm) em materiais Ormocer[®], Figura 2 (A) e (B) [21]. Para obter uma densa integração fotônica, foi necessário produzir uma arquitetura a três dimensões, com múltiplos guias de onda/dispositivos empilhados verticalmente em camadas. Com Ormocer[®] produziu-se conjuntos 4x8 de guias de onda com perdas totais de 4,5dB a 1550nm [34-36]. A Figura 2 (C) e (D) ilustra o perfil à saída da secção transversal do dispositivo final.

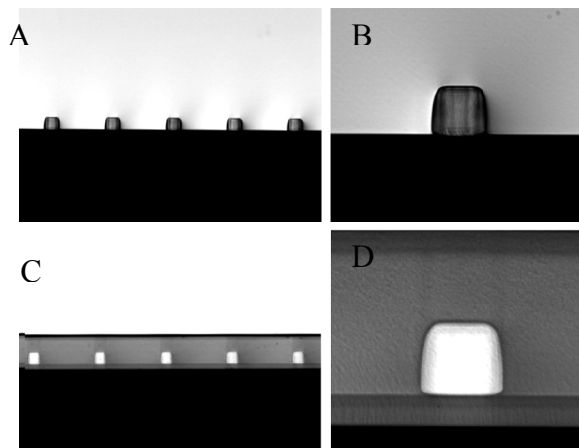


Figura 2: Corte transversal de canais após a revelação (A) e ampliação de um deles (B). Corte transversal dos canais com a cobertura (C), com respectiva ampliação de um canal (D). Adaptado de [34].

A partir dos guias em canal podem ser desenvolvidos outros dispositivos como os divisores de potência óptica. Nos últimos anos, têm sido relatados alguns resultados de guias de onda divisores/acopladores, com geometria em Y, baseados em híbridos orgânicos inorgânicos. Os exemplos encontrados, envolvem divisores de feixe em relevo, em híbridos, de TEOS e tetrametilortossilicato (TMOS) [37] e baseados em MAPTMS-ZrO₂, obtendo propagação monomodal e multimodal, com ângulos de divisão entre 2 e 10 °, para este último [38]. Para estes guias, registou-se uma taxa de acoplamento de aproximadamente 50% e uma perda de inserção total de 1dB. Menores valores para as perdas de propagação (0,1dB.cm⁻¹) foram encontrados nas junções divisoras em Y produzidas a partir de híbridos de MAPTMS-Zr-OMc [27, 38]. Foram, também, utilizados para a síntese de divisores ópticos em Y para OI, não filmes mas sim monólitos de di-ureasil [10]. A Figura 3 (A) e (B) mostram imagens AFM da superfície do di-ureasil na zona de divisão em Y e onde os dois ramos inscritos por radiação UV se unem [10]. Os divisores foram concebidos e otimizados para uma relação de acoplamento de 50%, utilizando o método de propagação de feixe (BPM) com recurso ao software OptiBPM[®]. A propagação de luz foi obtida para um mínimo contraste de índice de refração de 10⁻³ e um ângulo de divisão máximo de 2.86°. A Figura 3 (C) mostra a evolução do campo eléctrico ao longo da direcção de propagação a 632,8nm para o referido contraste de índice de refração e ângulo de abertura [10]. A distribuição do perfil modal à saída dos divisores em Y, a 980nm, é mostrada na Figura 3(D). A razão de divisão de potência, também, foi estimada como sendo 52:48, usando a técnica de detecção de espalhamento [10].

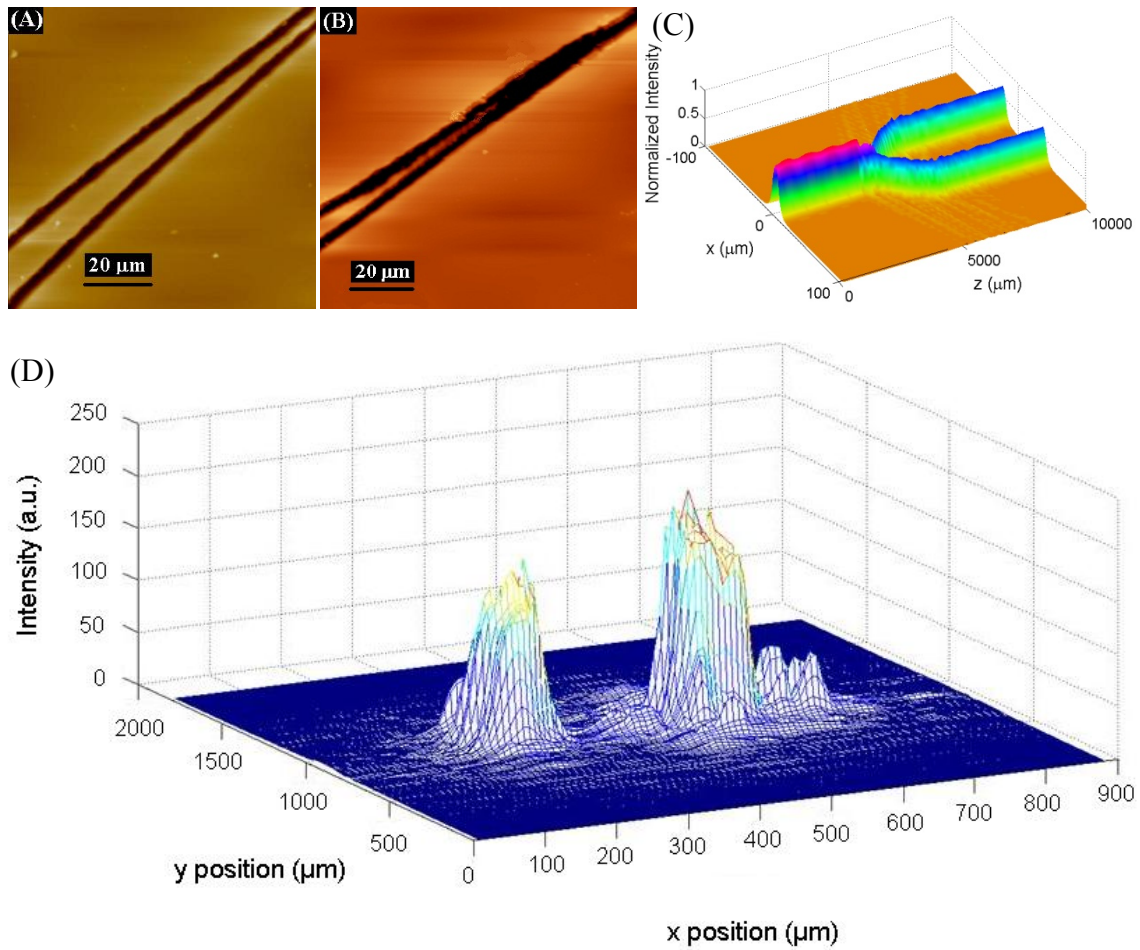


Figura 3: Imagem AFM da superfície de di-ureasis-ZrOMc (20% de concentração ZrOMc wt), na região dos braços do divisor em Y escritos com radiação UV (A) e na região de divisão (B). (C) Propagação do sinal de intensidade ao longo do divisor em Y e (D) perfil modal à saída do divisor para a propagação de luz a 980nm. Retirado da referência [10].

Outra classe de divisores que é referida na literatura é a designada por MMIs, baseados na interferência multimodo entre modos guiados. Os MMIs podem ser usados como alternativa aos convencionais acopladores em estrela. Usando o efeito dos MMIs, séries de divisores de potência, 1x2, 1x4 [38] e 1x8, 1x16 e 1x32, foram produzidos a partir de HOIs com base em MAPTMS sensível à radiação UV [27]. A Figura 4 (A) mostra, a terminação da região multimodo e os guias de onda monomodos à saída de um divisor MMI 1x8, enquanto, que a Figura 4 (B) exemplifica o perfil modal da saída de um divisor MMI 1x32 obtido para um comprimento de onda de 1550nm [27]. Os divisores MMI, também, foram inscritos numa mistura, de MAPTMS, Darocur[®] e propiiofenona metil hidroxila, processada como filme fino em bolachas de silício, coberta por uma camada de revestimento constituída por uma mistura viniltrióxissilano (VTES) e TEOS para alisar a bolacha [39]. A estrutura de MMI 1x8 foi desenhada e otimizada em um comprimento de 1230μm e para uma uniformidade de potência entre as saídas de 0,28dB a 1550nm [39].

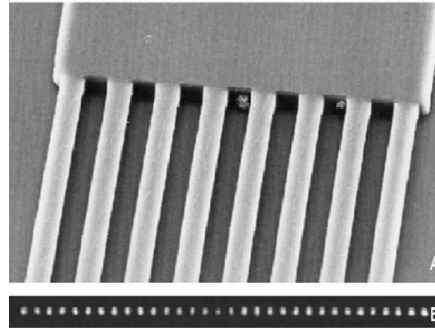


Figura 4: (A) Fotografia da saída de um divisor de potência MMI. (B) Perfil modal à saída de um divisor MMI 1x32. Retirado da referência [40].

Como já foi referido, os divisores de potência podem ter diversas formas e podem ser fabricados a partir de variados processos, ver Figura 5 [41-45].

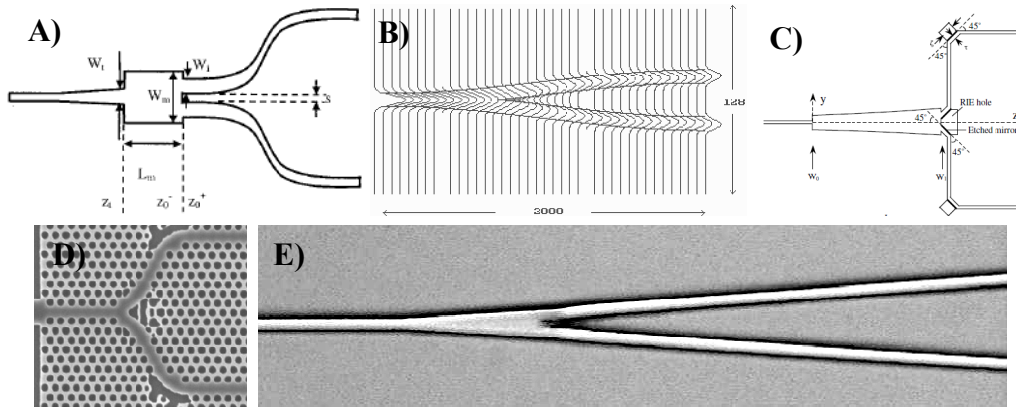


Figura 5: Diferentes tipos de guias de onda divisores de potência. Imagens adaptadas das referências [41-45].

A Figura 5 A) mostra guias de onda fabricados, usando processos litográficos, que envolvem silício em óxido de silício. Este divisor MMI possui uma zona no início da divisão mais larga, que funciona como um guia de onda multimodo e uma vez que esta zona é pequena espera-se que à entrada dos braços apenas sejam excitados dois modos, que depois serão cada um encaminhados num único guia de onda. Com os parâmetros otimizados, as perdas ópticas registaram um valor de 0,11dB [41]. O divisor apresentado na Figura 5 B) é também fabricado por processos litográficos, em que é depositada uma camada de $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ sobre um substrato de silício para criar os guias de ondas. Para este dispositivo foi obtido um valor de 0,016dB para as perdas ópticas [42]. Na Figura 5 C) os guias são fabricados, por sua vez, por processos litográficos com óxido de silício isolado (SOI do inglês *silicon-on-insulator*) e o processo de divisão de potência é igual ao referenciado para a Figura 5 A) embora, neste caso, exista, ainda, a utilização de espelhos para melhorar o encaminhamento da luz nos guias de onda. O dispositivo fabricado apresentou um valor de 6,3dB para as perdas ópticas [43]. A Figura 5 D) mostra um guia de onda fabricado num material, com índice de refração modificado periodicamente, denominado de cristal fotónico (PhC do inglês *photonic crystal*), por litografia de feixe de

electrões e corrosão por iões reactivos. Os orifícios visíveis na figura estão dispostos de uma forma triangular e ao retirar algumas destas linhas de furos, é possível criar divisores de potência, com perdas ópticas de $0,44 \pm 0,29 \text{ dB}$ [44]. Na Figura 5 E), os guias de onda foram fabricados usando um material híbrido, sintetizado por processo sol-gel, onde foi obtido um valor próximo de 1 dB.cm^{-1} para as perdas ópticas. Neste caso é depositado o material sobre um substrato usando a técnica de deposição por rotação de substrato (normalmente designada em inglês por: *Spin coating*) e usando uma máscara e radiação UV, para a impressão do divisor óptico [45].

Para além do processo de fabricação é, também, preciso ter em atenção a forma geométrica dos divisores. Um dos problemas dos divisores de potência é a sua limitada eficiência devido às perdas de radiação [46]. Em termos numéricos, diversos métodos para calcular as perdas, como, por exemplo, o método por propagação de feixe (BPM) (do inglês "*Beam propagation method*") [46] têm sido utilizados. As pesquisas mostram que tanto numericamente como experimentalmente os resultados apontam para que as perdas de radiação aumentam com o ângulo entre os ramos do divisor e tornam-se significativas a partir de ângulos superiores a 1° [46]. No entanto diminuir o valor do ângulo de divisão, para diminuir as perdas de acoplamento, também, implica construir uma estrutura mais longa, o que aumenta as perdas por propagação.

Nos divisores de potência, dois mecanismos são responsáveis pelas perdas de acoplamento. O primeiro corresponde à inclinação da frente de onda na zona de divisão e o segundo derivado da normal transformação do perfil modal no percurso de divisão [46]. Dos dois mecanismos a inclinação da frente de onda é mais relevante para baixos ângulos. Tal deve-se ao facto de para baixos ângulos, a transformação do perfil modal efectuar-se de forma adiabática. Por outro lado as perdas por transformação, também, aumentam, rapidamente, com o ângulo de divisão tornando-se, por isso, o mecanismo predominante para ângulos de divisão maiores [46].

Uma forma sugerida [46] para reduzir as perdas dos divisores foi a de inserir uma curvatura nos braços dos divisores, para que as ramificações tenham um crescimento gradual. Para baixos ângulos, as perdas causadas pela inclinação da frente de onda tornam-se menores e permitem a redução das perdas de acoplamento [46]. No entanto, para ângulos maiores, as perdas por transformação do perfil modal não diminuem com esta nova forma dos ramos [46]. Com isto conclui-se que a utilização ângulos baixos de divisão e de uma curvatura na geometria dos braços, são condições relevantes para a redução das perdas de potência de acoplamento.

Os braços dos divisores são, por isso, geralmente desenhados com base em funções co-seno mas, também, é possível encontrar outras geometrias, como mostra a Figura 5. A síntese dos divisores consiste na união de três guias de ondas, um para entrada e dois para saída de sinal e os braços podem, por exemplo, serem desenhados com base numa função cosseno, como ilustra a Figura 6.

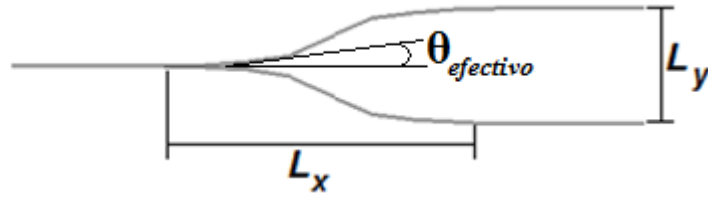


Figura 6: Guia de ondas divisor com geometria em Y.

Um factor também importante, relativo à geometria, é o ângulo efectivo entre os braços dos divisores de potência da região de acoplamento ($\theta_{efectivo}$), Figura 6. Este ângulo efectivo pode ser calculado usando a equação (1) e não deve ser muito superior a 2° , pois como foi referido, as perdas na zona de divisão podem tornar-se significativas para ângulos maiores [47]. Neste sentido, N. Grossard e colaboradores demonstraram que as perdas ópticas para divisores convencionais com geometria Y, reduziram de 1dB para 0,6dB quando o ângulo efectivo decresceu de $0,5^\circ$ para $0,2^\circ$ [48].

$$\theta_{efectivo} = 2 \times \arctg\left(\frac{L_y}{2L_x}\right) \quad (1)$$

De forma a obter divisores de potência com uma distância entre braços de $250\mu\text{m}$, para colocar à saída duas fibras ópticas, optou-se por utilizar, para o ângulo efectivo na região de acoplamento, o valor de $2,86^\circ$ pois foi optimizado para estas condições usando o método BPM, na referência [10].

Pretende-se com este projecto, criar um método de produzir e caracterizar divisores de potência com geometria em Y, para óptica integrada, utilizando, um material híbrido orgânico-inorgânico preparado pelo método sol-gel, e a técnica de escrita directa com laser UV, para a gravação dos dispositivos.

1.2 Contribuições originais

No início do trabalho já existia no Instituto de Telecomunicações um sistema de gravação por escrita directa com laser UV. No entanto, apenas, permitia a gravação de guias em canais, pois, só possuía um eixo de translação para as amostras. Uma vez que o projecto pretende o desenvolvimento de dispositivos com duas dimensões, como é o caso dos guias de onda divisores de potência óptica com geometria em Y, algumas contribuições originais tiveram que ser desenvolvidas ao longo do trabalho, nomeadamente:

- ✓ Complementação do sistema de gravação do Instituto de Telecomunicações para permitir a gravação de dispositivos em 2D;
- ✓ Desenvolvimento de uma aplicação para medir o coeficiente de atenuação em guias planares com base na análise do espalhamento do sinal propagado;
- ✓ Desenvolvimento de uma aplicação para avaliar a qualidade óptica dos filmes;
- ✓ Gravação de divisores de potência óptica, com geometria em Y, em filmes finos, com rácio de acoplamento entre ramos de 50:50.

Resultaram deste trabalho, a apresentação de seis comunicações científicas em encontros internacionais, em particular:

Painel – L.R. Xavier, C.Vicente, E. Pecoraro, R.A.S. Ferreira, P.S. André, *Light scattering measurement in planar wave guide based in organic-inorganic hybrids*, Centre for Research in Ceramics and Composite Materials Meeting, 28-29 of January, 2010, Aveiro, Portugal;

Oral – R. A. S Ferreira, C. Vicente, L. R. Xavier, L. D.Carlos, P. S. André, E. Pecoraro, V. Z. Bermudez, P. V. S Marques, P. Monteiro, *Organic-inorganic hybrids for applications in short-haul optical communications*, Materials Research Symposium Spring Meeting, 5-9 of April, 2010, San Francisco, United States of America;

Painel – R. A. S. Ferreira, C. Vicente, L. R. Xavier, V. Fernandes, L.D. Carlos, P.S. André, E. Pecoraro, V. De Zea Bermudez, P. Monteiro, P. V. S. Marques, *Optical filters and couplers based on organic-inorganic hybrids for applications in optical communications*, E-MRS Meeting, 7-12 of June, 2010, Strasbourg, France.

Painel – C.Vicente, L.R. Xavier, E. Pecoraro, R.A.S. Ferreira, P.S. André, *Direct UV laser Photofabrication of Waveguide Couplers using Organic-Inorganic Hybrids*, OptoElectronics and Communications Conference, 5-9 of July 2010, Sapporo, Japan.

Painel – L.R. Xavier, C.Vicente, E. Pecoraro, R.A.S. Ferreira, P.S. André, *Organic-Inorganic Hybrids for Integrated Optics*, VIII Symposium On Enabling Optical Network and Sensors 25 de June, 2010, Porto, Portugal.

Artigo – C.Vicente, L.R. Xavier, E. Pecoraro, R.A.S. Ferreira, P.S. André, *Direct UV laser Photofabrication of Waveguide Couplers using Organic-Inorganic Hybrids*, Institute of Electronics, Information and Communication Engineers.

Artigo – R. A. S. Ferreira, C. Vicente, L. R. Xavier, V. Fernandes, L. D. Carlos, P. S. André, E. Pecoraro, V. De Zea Bermudez, P. Monteiro, P. V. S. Marques, "Low-cost optical components based on organic-inorganic hybrids produced using direct UV writing technique", ICTON: 2010 12th International Conference on Transparent Optical Networks, June 27 - July 1, 2010, Munich, Germany.

Capítulo 2

2.1 Materiais híbridos orgânicos-inorgânicos

Após a 2ª guerra mundial o mundo assistiu a duas revoluções tecnológicas importantes, sendo uma delas, o desenvolvimento da ciência de materiais. A partir do século XX, os polímeros sintéticos são desenvolvidos com o objectivo de substituir os materiais mais comuns e serem empregues em novas aplicações [49]. A síntese de novos materiais, com melhores propriedades e eficiências, é uma fronteira em contínua expansão para a química e a ciência dos materiais. Nesta procura, a capacidade de controlar estruturas moleculares em dimensões atômicas e microscópicas, é um parâmetro chave no desenho de materiais com características pré-programadas [50]. A preparação controlada envolve, geralmente, a colocação de determinados grupos atômicos ou moleculares específicos [51].

A mistura de materiais pode apresentar propriedades mais interessantes do que as propriedades naturais de cada um, surgindo, assim, em 1940 o conceito de materiais híbridos [49, 52]. Um exemplo é o grupo dos compósitos que são sintetizados incorporando uma base estrutural de um material numa segunda substância, a *matriz*. Normalmente, os sistemas incorporados são partículas, fibras, malhas ou lamelas. Geralmente, os materiais constituídos por duas componentes misturadas a escala molecular são, então, designados por materiais híbridos [52]. A Figura 7 ilustra alguns tipos de materiais híbridos.

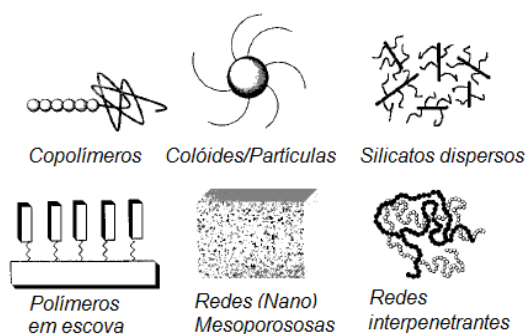


Figura 7: Esquema de materiais híbridos. Adaptado de [50].

Os materiais híbridos podem ser definidos de variadas formas, consoante os tipos de matriz, tipo de estruturas e tipo de interação entre as componentes, como indica a Tabela 2.

Tabela 2: Diferentes possibilidades de composição e estrutura de materiais híbridos. Adaptado de [52].

Matriz	Cristalina ↔ Amorfo Orgânico ↔ Inorgânico
Estrutura	Moléculas ↔ Macromoléculas ↔ Partículas ↔ Fibras
Interação entre estruturas (Ligações)	Fortes (covalentes) ↔ Fracas (Van-der-Waals)

Na maioria dos casos uma das componentes destes materiais é inorgânica e a outra orgânica e por isso designam-se como materiais híbridos orgânicos-inorgânicos [52].

Os materiais híbridos, possuem a grande vantagem de juntar dois mundos, o inorgânico e o orgânico. Geralmente, a componente inorgânica confere rigidez, enquanto a componente orgânica permite a ligação e a interacção dos diferentes grupos inorgânicos [52]. Os materiais orgânicos e inorgânicos apresentam diferentes propriedades, como mostra a Tabela 3.

Tabela 3 Propriedades de materiais orgânicos e inorgânicos. Adaptado de [52].

Propriedades	Orgânico	Inorgânico
Natureza das ligações	Covalente, Van-der-Waals, pontes de hidrogénio	Iónicas
Tg (Temperatura vítrea)	Baixa (-120°C a 200°C)	Elevada ($\gg 200^\circ\text{C}$)
Estabilidade térmica	Baixa ($<350^\circ\text{C}$ - 450°C)	Elevada ($\gg 100^\circ\text{C}$)
Densidade	0,9-1,2	2,0-4,0
Índice de refacção	1,2-1,6	1,15-2,7
Mecânicas	Elasticidade Plasticidade Borracha	Rigidez Forte Fragilidade
Hidrofobicidade	Hidrofílica	Hidrofílica
Permeabilidade	Hidrofóbica \pm Permeável em gases	Baixa permeabilidade em gases
Electrónicas	Isolador a condutor	Isolador a semiconductor
Processabilidade	Alta (moldagem, formação de filmes, controlo de viscosidade)	Baixo em pós Alta em sol-gel

Os materiais HOIs podem ser classificados em três categorias consoante o tipo de ligação existente na interface híbrida. São chamados híbridos de Classe I os materiais onde não existem ligações covalentes ou iónicas, entre as componentes orgânicas e inorgânicas. Assim sendo, só existem presentes na Classe I ligações de Van-der-Waals, pontes de hidrogénio ou forças electrostáticas. Ao contrário na Classe II pelo menos as componentes inorgânicas e orgânicas estão ligadas por fortes ligações covalentes ou iónicas, ver Figura 8 [52]. Os materiais híbridos orgânicos-inorgânicos que pertencem à Classe III possuem interacções descritas pelas Classes I e II [53].

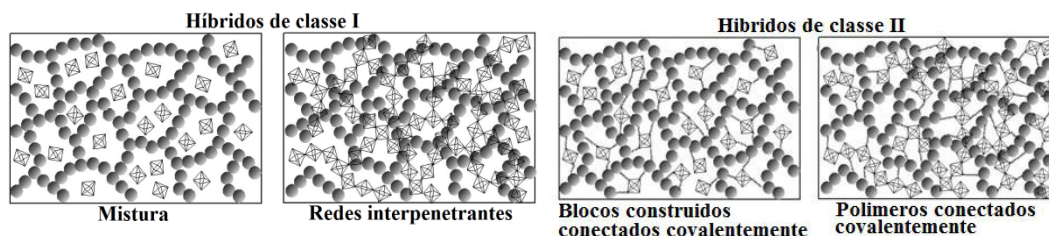


Figura 8: Representação das classes I e II dos materiais híbridos orgânicos-inorgânicos. Adaptado de [52].

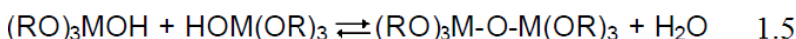
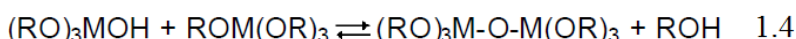
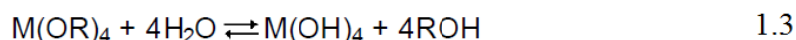
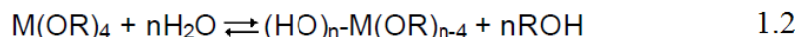
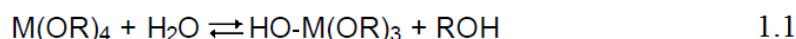
2.2 Aspectos fundamentais

Os materiais híbridos podem ser preparados usando diferentes metodologias. Algumas destas são a formação de materiais inorgânicos *in situ*, formação de polímeros orgânicos na presença de materiais inorgânicos, formação simultânea das componentes orgânicas e inorgânicas e construção por blocos.

As restrições de temperaturas colocadas aos materiais híbridos, devido à vulnerabilidade dos componentes orgânicos, exigem que as redes inorgânicas sejam sintetizadas com temperaturas, que não danifiquem os polímeros orgânicos. Embora as temperaturas variem de polímero para polímero, estas são geralmente, menores que a maioria das temperatura usadas na preparação de compostos inorgânicos, normalmente entre 125°C e 500°C para os cerâmicos.

Para responder a este problema surge o processo sol-gel, que permite a síntese de compostos inorgânicos, próximo ou mesmo à temperatura ambiente [54]. Como o nome indica, existem duas fases durante a síntese. A primeira fase é uma suspensão coloidal de partículas num meio líquido, que é chamada de sol. Neste sol as partículas reagem umas com as outras, formando cadeias poliméricas com ligações cruzadas, que dão origem a uma estrutura tridimensional. Com o tempo a estrutura estende-se e o material torna-se mais rijo criando assim o gel. A manipulação do material inicial para criar o sol resulta, de uma ampla gama de materiais que podem ser empregados durante a rota sintética. O processo sol-gel pode ser dividido consoante, o tipo de precursores e catalisadores, usados durante o processo, ou seja, pode ser hidrólico, não hidrólico, e com ou sem reacção com silicatos.

Existem várias formas de sintetizar materiais a partir do método sol-gel, mas o mais usual é aquele que utiliza na síntese, alcóxidos metálicos. Esta via tem como base a condensação dos grupos hidróxido e das ligações metal-óxido-metal (MOM), existentes nos centros metálicos dos alcóxidos [55]. Usando alcóxidos, a formação de extensas redes poliméricas tridimensionais, dentro do material sol-gel é produzida por duas reacções concomitantes que são: a hidrólise e a condensação. Na etapa de hidrólise inicial, um grupo alcóxido (OR) é substituído por um grupo hidróxido (OH) durante a reacção com água reacção 1.1 do Esquema 1. Em segundo lugar, o composto metálico pode sofrer mais hidrólises até que todos os grupos alcóxidos sejam substituídos por hidróxidos, reacções 1.2 e 1.3 do Esquema 1. Em terceiro lugar, os grupos hidróxido podem sofrer uma condensação ao reagir com os grupos alcóxido de um segundo alcóxido metálico, reacção 1.4 do Esquema 1 e produzir uma ligação MOM e uma molécula de álcool (ROH). Finalmente, os grupos hidróxido podem sofrer uma reacção de condensação com outros grupos hidróxido para produzir uma ligação MOM e uma molécula de água reacção 1.5 do Esquema 1 [55].



Esquema 1: Reações químicas que ocorrem durante o processo sol-gel. Adaptado de [55].

Os métodos de preparação de materiais HOIs são adaptados à classe que se pretende obter e podem seguir as diferentes rotas descritas abaixo e representadas na Figura 9.

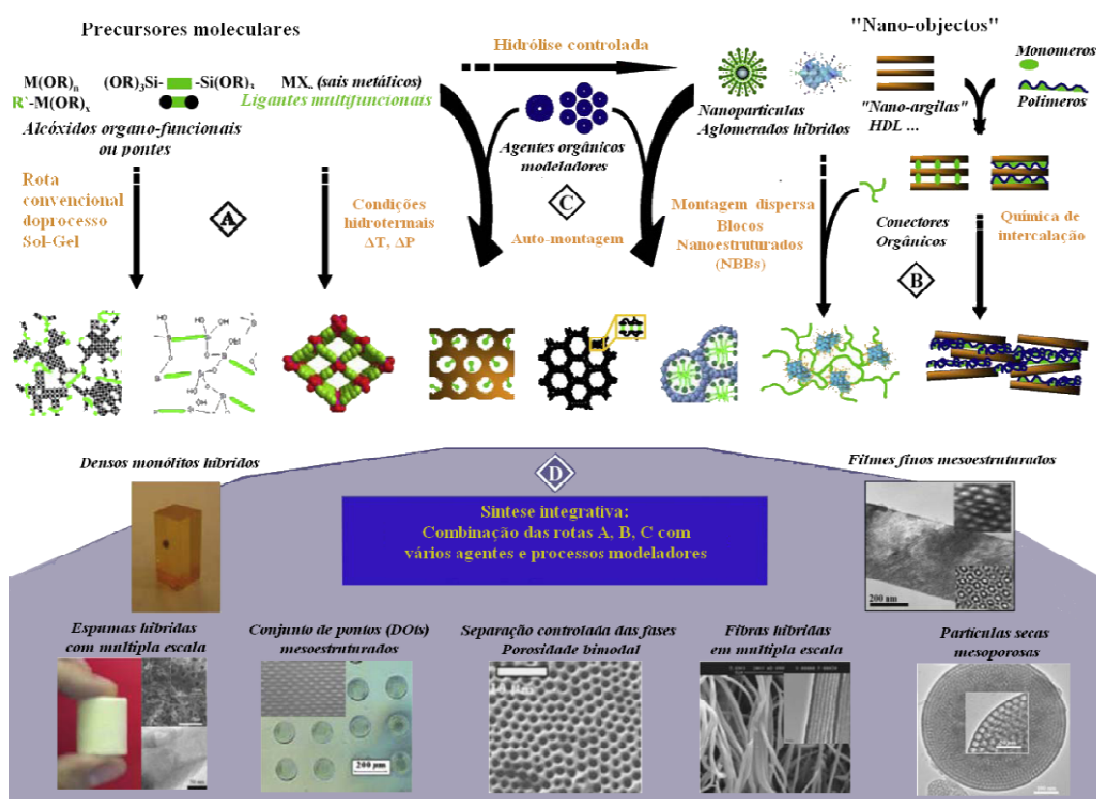


Figura 9: Rotas para a preparação de materiais híbridos orgânicos-inorgânicos. Adaptado de [56].

- ❖ A parte A corresponde a versáteis rotas de química básica incluindo: a convencional química de sol-gel, o uso de precursores polifuncionais como pontes e síntese hidrotermal. Por via convencional sol-gel, são obtidas as redes híbridas amorfas usando os processos de hidrólise e condensação das várias espécies metálicas (alcóxidos), que podem ser organicamente modificadas. O sol contém também componentes orgânicos, como moléculas orgânicas específicas, biocomponentes ou polímeros polifuncionais, que podem interagir fracamente ou fortemente com as componentes inorgânicas, consoante se pretenda obter um material híbrido de classe I ou classe II [56].

- ❖ A parte B corresponde ao agrupamento ou dispersão de determinados blocos nanoestruturados (NBB), que são objectos perfeitamente e eficientemente calibrados para formarem a integridade do material final. Estes NBB podem ser aglomerados de, nanopartículas organicamente pré ou pós-funcionalizadas, nano conchas ou cadeias de compostos capazes de intercalar com compostos orgânicos [56].
- ❖ A parte C corresponde ao auto-ajuntamento, que consiste na organização ou texturização de redes inorgânicas crescidas e preenchidas por surfactantes orgânicos. Esta estratégia permite, um grande controlo e moldagem da interface híbrida e permite alcançar um conjunto de nanocompósitos, através de dispersões ordenadas de blocos inorgânicos nas matrizes híbridas, para eficientemente controlar a nano-libertação de polímeros orgânicos em matrizes inorgânicas [56].
- ❖ A parte D corresponde, á combinação das rotas A, B e C permitindo a construção de materiais com estruturas e funcionalidades hierarquicamente organizadas. Estas características versáteis, e o avanço na química organometálica, e polímeros e o processamento por sol-gel, permitiram um grande controlo em ambas as composições e estruturas (incluindo nanoestruturas) dos materiais, os quais relacionam estruturas e propriedades síncronas. Em consequência, isto permite a adaptação e o ajuste minucioso das propriedades (mecânicas ópticas, electrónicas, térmicas e químicas), numa escala ampla e o desenho de sistemas específicos para aplicações. No final da síntese, os materiais híbridos podem ter diferentes formas físicas podendo se apresentarem sobre forma de géis, monólitos, filmes finos, fibras, partículas ou pós.

Aparentemente a variedade ilimitada, no controlo das propriedades e estruturas únicas, e a flexibilidade da composição e formação oferecem a estes materiais, um elevado potencial. De facto, muitos materiais híbridos já atingiram um patamar comercial. Exemplos incluem materiais: electrónicos para revestimentos em automóveis, com propriedades mecânicas e ópticas variadas, adesivos e materiais compósitos. Hoje os híbridos têm um papel importante, no desenvolvimento de sistemas:

- ♦ Microelectrónicos destacando-se resistências e compostos de moldagem, dieléctricos *spin-on* em microelectrónica intercalar, multicamadas dieléctricas e aplicações de planarização [56];
- ♦ Sistemas ópticos como: concentradores solares luminescentes, corantes laser, para sensores, fotocromáticos, NLO (óptica não linear) ou dispositivos fotovoltaicos [56];

- ♦ Microóptica como o uso de conjuntos de lentes em componentes lasers de missão por superfície de cavidade vertical VCSEL (do inglês “*Vertical Cavity Surface Emitting Laser*”), para acoplamento de fibras e lentes de difracção [56];
- ♦ Híbridos bioactivos como bio-sensores, bioreactores, em cimentos para aplicações dentárias, libertação controlada de fármacos e moléculas [56];
- ♦ Revestimentos: para decoração, protecção contra riscos e resistência à abrasão, para aplicação de barreiras em sistemas como células solares, ópticos, electrónicos e embalagens de alimentos, e para dispositivos electroquímicos como pilhas fotovoltaicas e células de combustível [56].

Na Figura 10 estão representados alguns exemplos de aplicações de materiais inorgânicos e híbridos, sintetizados usando o processo de sol-gel.



Figura 10: Algumas aplicações de materiais híbridos. Adaptado de [56].

Outras das aplicações que os materiais híbridos apresentam e que são de maior importância para este projecto, são as aplicações nas comunicações ópticas já referidas previamente, como a produção de guias de ondas para o desenvolvimento de dispositivos em óptica integrada como conectores ou interruptores, a baixo custo.

Capítulo 3 Guias de onda planares

3.1 Síntese e processamento

Os guias de onda planares foram preparados com o apoio do Doutor Edison Pecoraro, do Instituto de Telecomunicações da Universidade de Aveiro, usando o método sol-gel. A preparação dos di-ureasis, usados na síntese dos filmes finos, é feita em duas etapas. A primeira etapa envolve a formação de ligações do tipo covalente entre o precursor alcóxissilano (3-isocianopropiltrietoxissilano, ICTPES) e o segmento oligopolioxiétileno, através da reacção entre o grupo isocianato do ICTPES e os grupos amina terminais de aminas duplamente funcionais (α,ω -diaminapoli(oxietileno-co-oxipropileno) e os grupos terminais hidróxido de poli(oxietileno), respectivamente, em tetrahydrofurano, THF [57]. A diamina usada é comercialmente designada por Jeffamine ED-600[®] e possui um peso molecular de 600g.mol⁻¹. A razão molar [ICTPES]:[Jeffamine ED-600[®]] usada foi de 2:1 [57]. A mistura de ICTPES, Jeffamine 600[®] e THF é feita á temperatura de 80 °C num sistema de refluxo durante 15h. No fim desta etapa, o THF é também, extraído num rotoevaporador, resultando o precursor híbrido com as componentes orgânicas e inorgânicas ligadas por pontes de ureia, denominado por di-ureiaproiltrietoxissilano (d-UPTES) [57, 58] Figura 11. Após este período de agitação é adicionada água acidificada (solução de HCl 5x10⁻³ M) na proporção molar [ICTPES]:[H₂O] igual a 1:1,5 ficando sob agitação mais 24 horas. No fim da etapa anterior, o THF é extraído num rotoevaporador até se verificar um aumento de viscosidade da solução, iniciando-se as reacções de hidrólise e de condensação que conduzem à formação do xerogel, conforme se apresenta na esquema da [57] Figura 11.

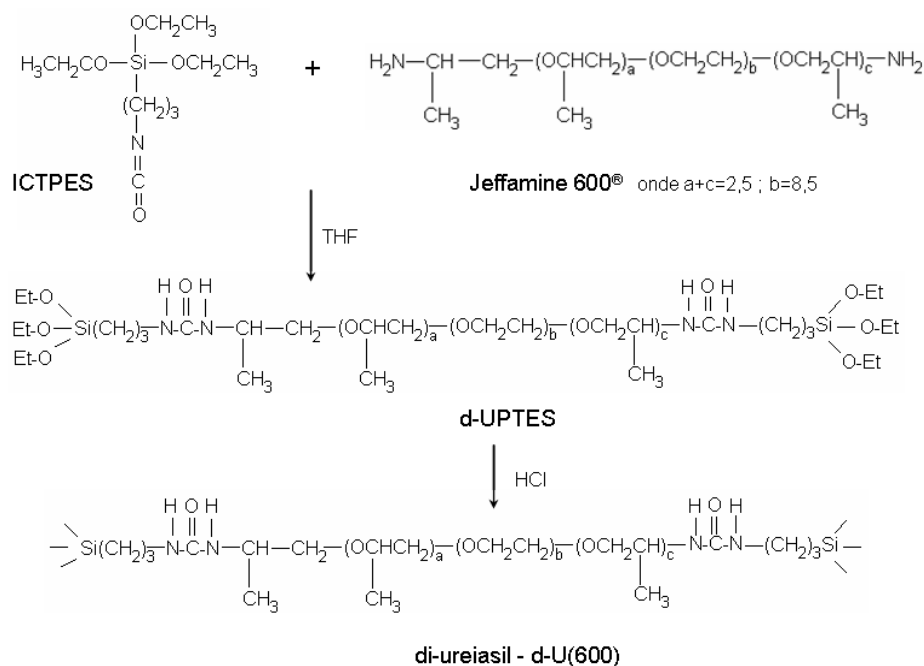


Figura 11: Esquema da síntese do di-ureasil d-U(600). Retirado de [57].

Com o objectivo de controlar o índice de refração dos HOI, os di-ureiasis foram modificados pela adição de diferentes quantidades de tetra-propóxido de zircónio ($\text{Zr}(\text{OPr}^n)_4$) estabilizado em ácido metacrílico (McOH, $\text{H}_2\text{C}=\text{C}(\text{CH}_3)\text{CO}_2\text{H}$), [7, 57] Figura 12. As relações molares de $\text{Zr}(\text{OPr}^n)_4$:McOH utilizadas na preparação, das suspensões depositadas, estão indicadas na Tabela 4.

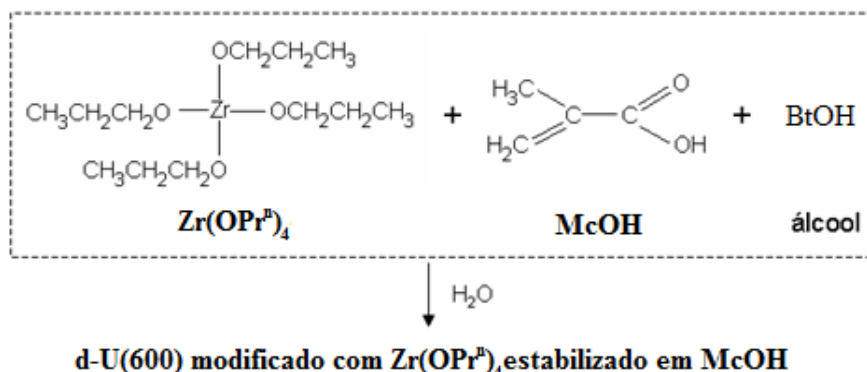


Figura 12: Modificação dos di-ureiasis através da adição de $\text{Zr}(\text{OPr}^n)_4$ com McOH. Adaptado de [57].

A rotina usada na preparação de todos os filmes consistiu, na deposição de 0,7ml da suspensão, sobre lâminas de vidro. Foram utilizadas lâminas de vidro borosilicato com índice de refração de 1,5, para um comprimento de onda de 640nm. O método utilizado foi a rotação de substrato, com velocidade de 100rpm, aceleração de 1000rpm.s^{-1} e por um período de 60s. Após a deposição os filmes foram sujeitos a tratamento térmico a 50°C por 12h numa estufa. A Figura 13 mostra um esquema deste processo.

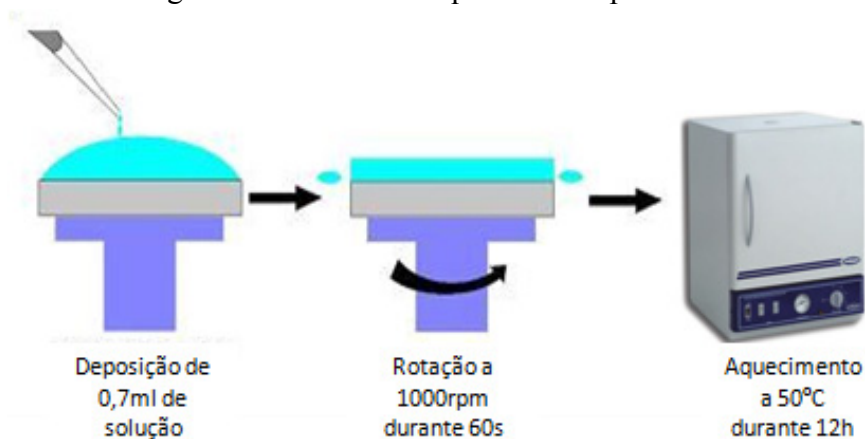


Figura 13: Esquema da do processamento dos guias de onda planares.

Foram, então, sintetizados, por este processo, filmes finos com diferentes rácios molares de Si:Zr e de $\text{Zr}(\text{OPr}^n)_4$:McOH. Para a rápida identificação de cada uma adoptou-se a seguinte nomenclatura d-UZ(X)_[Y:Z], em que X é a percentagem de Zr no Si:Zr e Y:Z é o respectivo rácio molar de $\text{Zr}(\text{OPr}^n)_4$:McOH, que constituem os filmes finos, ver Tabela 4.

Tabela 4: Nomenclatura usada para designar os guias de onda planares.

Designação dos guias de onda planares	Rácios molares	
	Si:Zr (%)	Zr(OPr ⁿ) ₄ :McOH
d-UZ20 _[1:2]	80:20	1:2
d-UZ40 _[1:2]	60:40	1:2
d-UZ60 _[1:2]	40:60	1:2
d-UZ20 _[1:1]	80:20	1:1
d-UZ20 _[10:1]	80:20	10:1
d-UZ20 _[1:10]	80:20	1:10
d-UZ40 _[1:1]	60:40	1:1
d-UZ40 _[1:10]	60:40	1:10
d-UZ60 _[1:1]	40:60	1:1
d-UZ60 _[1:1,5]	40:60	1:1,5
d-UZ0 _[0:0]	100:0	0:0

3.2 Caracterização dos filmes finos

3.2.1 Determinação do índice de refração e espessura dos filmes finos

Para medir o índice de refração e a espessura dos filmes sintetizados, recorreu-se à técnica de acoplamento por prisma óptico. Esta técnica foi originalmente demonstrada por Tien e colaboradores, [59], na qual um prisma é utilizado para acoplar o sinal de um laser no filme fino (guia de onda planar) para avaliar os modos de propagação de luz no guia. Durante as medições o prisma é colocado sobre o filme fino a caracterizar e é exercida pressão na base do substrato, contra o prisma. Desta forma, vai ocorrer o acoplamento do sinal no plano entre o filme dielétrico e o prisma, Figura 14.

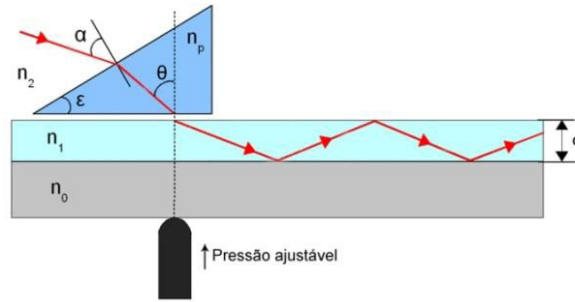


Figura 14: Esquema de funcionamento da técnica de acoplamento por prisma óptico. Retirado de [60].

De facto, o acoplamento do sinal só vai ocorrer quando a velocidade de fase na base do prisma, $(c/n_p) \sin(\theta)$, igualar a velocidade da fase característica do modo propagado no filme v_m , sendo $m=1,2,3,\dots$ o número do modo propagado. Ou seja, quando a velocidade de fase do sinal óptico no prisma iguala a velocidade de fase do sinal no guia, o modo é excitado com elevada eficiência. Como tal, apenas para determinados ângulos de incidência do feixe no prisma existe propagação no filme. Através da geometria do sistema obtém-se o índice de refração efectivo para cada modo descrito na, equação (2) [61].

$$n_m = n_p \sin\left[\arcsin\left(\frac{n_2 \sin(\alpha_m)}{n_p}\right) + \varepsilon\right] \quad (2)$$

O parâmetro n_p é o índice de refração do prisma e ε é o ângulo interno deste. Utilizando os ângulos medidos é calculada a curva teórica de índices efectivos a partir da curva de dispersão do índice de [61] a qual é ajustada à curva experimental, utilizando uma aplicação em MATLAB®, obtendo-se assim o índice do filme e a espessura. Na caracterização experimental foram usados três lasers com comprimentos de onda 532nm (Roithner Lasertechnik, RLDD532-3-3, 3mW), 632,5nm (LPS-635-FCThorlabs, 3.5mW) e 1550nm (Newport, LPM 1550-05E, 5 mW), para determinar o índice de refração e a espessura dos filmes d-UZ20_[1:2], d-UZ40_[1:2] e d-UZ60_[1:2] sintetizados. Os dados experimentais retirados para os três guias planares, estão apresentados nos gráficos da Figura 15 e os respectivos resultados obtidos para o índice de refração, de filmes sintetizados estão descritos na Tabela 5.

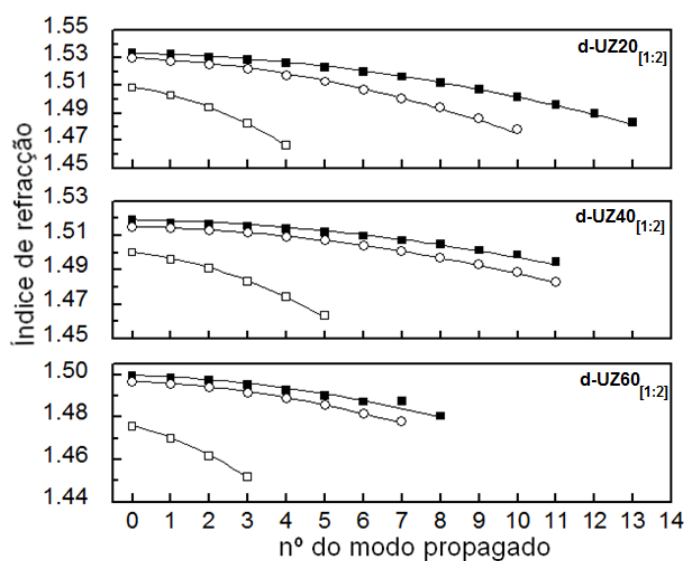


Figura 15: Dados experimentais: Índice de refração para cada modo excitado, para os comprimentos de onda (λ), 532nm (■), 632,5nm (○) e 1550nm (□), para os diferentes guias planares.

Tabela 5: Medidas, de espessura e índice de refração para 532,0nm 632,8nm e 1550nm, dos diferentes guias planares obtidas através da técnica de acoplamento por prisma óptico.

Resultados experimentais para a espessura e índice de refração em função de λ .			
Guias de onda planares	d-UZ20 _[1:2]	d-UZ40 _[1:2]	d-UZ60 _[1:2]
Espessura dos filmes (μm)	$9,55 \pm 0,43$	$12,15 \pm 0,71$	$9,02 \pm 0,26$
532,0nm	$1,4999 \pm 0,0009$	$1,5193 \pm 0,0007$	$1,5337 \pm 0,0005$
632,8nm	$1,4971 \pm 0,0002$	$1,5152 \pm 0,0002$	$1,5299 \pm 0,0007$
1550nm	$1,4774 \pm 0,0003$	$1,5001 \pm 0,0003$	$1,5101 \pm 0,0001$

Analisando estes resultados verifica-se que o índice de refração das amostras diminui com o aumento do comprimento de onda, o que está de acordo com a equação de Sellmeier para estes materiais [62]. A variação do índice de refração, entre os diferentes guias planares, está de acordo com os obtidos em trabalhos previamente realizados, sobre os materiais híbridos que contêm zircónio e no referido primeiro capítulo desta dissertação. Desta forma e como foi mencionado, a incorporação de zircónio é responsável pela alteração do índice de refração nos filmes e este apresenta maiores valores quanto maior for a concentração do precursor Zr.

3.2.2 Determinação da atenuação analisando o espalhamento em filmes finos

Com o objectivo de estudar a qualidade óptica dos guias planares, nomeadamente, a atenuação e o espalhamento da luz em função dos rácios de Si:Zr e $\text{Zr(OPr}^n)_4\text{:McOH}$, foram tiradas fotografias, com uma câmara fotográfica Canon EOS 400D, (com 10,1 megapixéis e filtro de cor RGB) da propagação no guia planar do sinal do laser com um comprimento de onda de 532nm, o qual foi acoplado recorrendo à técnica de acoplamento por prisma. Este procedimento foi aplicado a diferentes guias planares sintetizados, como mostra a Figura 16.

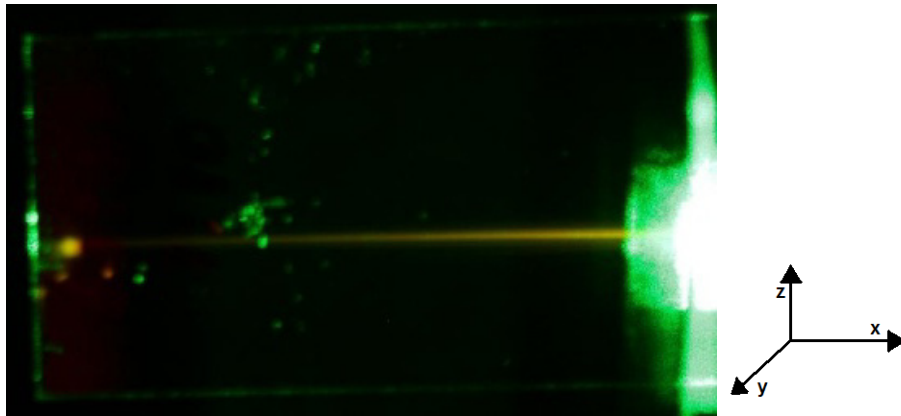


Figura 16: Propagação de um sinal com um comprimento de onda de 532nm numa amostra de Si:Zr 60:40 $\text{Zr(OPr}^n)_4\text{:McOH}$ 1:10. A direcção de propagação ocorre segundo a direcção $-\hat{x}$ do referencial cartesiano.

Usando uma aplicação desenvolvida em MATLAB[®], analisaram-se as imagens de modo a avaliar a atenuação do sinal, em cada guia planar. A aplicação segue os seguintes passos cronológicos, para caracteriza o espalhamento da luz e determinar o coeficiente de atenuação, dos guias planares.

1. É seleccionado na imagem apenas a zona relativa à propagação do feixe;
2. A imagem do feixe propagado é convertida numa imagem com tons de cinza onde os pixéis tomam valores de intensidade entre 0 e 255;
3. É determinado o factor de conversão de pixéis para milímetros, medindo a largura da lâmina em pixéis que corresponde a 250mm;
4. É utilizado um filtro mediano de imagem, que permite remover o ruído, o que facilita o cálculo da atenuação. O filtro utilizado calcula uma média da intensidade em matrizes de $N \times M$ pixéis definidas pelo utilizador, e reconstrói a imagem a partir dos valores calculados. Ao longo do trabalho foi usado um filtro que considera uma matriz de 12x12 pixéis. Este valor é considerado suficiente para o cálculo da atenuação. Com os valores médios calculados, é gerada uma segunda imagem;
5. Subtraindo a segunda imagem (com filtro) à primeira (sem filtro), retira-se a contribuição da propagação do feixe, e obtém-se, uma terceira imagem, que possui essencialmente o espalhamento da luz no filme. Esta terceira imagem

que resulta da subtracção de duas imagens é normalizada a 1 e designada por X ;

6. Usando a equação (3) [63], onde n é o número de pixéis da terceira imagem, é calculado o valor do ruído, também designado por ruído RMS (do inglês “*root mean square noise*”), que quantifica os desvios da intensidade de cada pixel, em relação ao valor médio de todos eles. O valor de ruído RMS, varia entre 0 e 1 e indica maior espalhamento quando próximo de 1.

$$Ruído\ RMS = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n \left(X_i - \left(\frac{\sum_{i=1}^n X_i}{n} \right) \right)^2}{n}} \quad (3)$$

7. Para uniformizar o sinal da segunda imagem (com filtro), em torno da propagação, é aplicado, em todas as colunas de pixéis, perpendiculares à direcção de propagação, uma função gaussiana, como mostra a Figura 17.

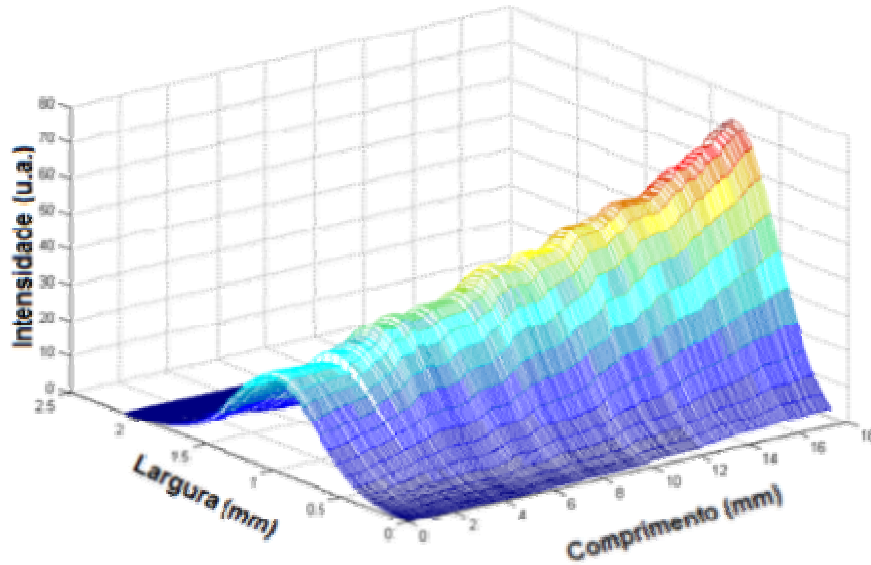


Figura 17: Ajuste gaussiano a distribuição da intensidade em torno do ponto central da propagação.

8. É determinada a atenuação do feixe ao longo do guia planar usando dois métodos. Em cada um dos métodos considerou-se que a variação da intensidade do sinal é dada pela equação (4), onde α é o coeficiente atenuação do feixe em dB.cm^{-1} . Os métodos usam como parâmetro $P(x)$ da equação, os valores das intensidades máximas das funções gaussianas ajustadas ou os valores do integral das funções gaussianas ajustadas.

$$P(x) = P_0 \cdot 10^{\frac{(x-x_0)\alpha}{10}} + P_{0x} \quad (4)$$

No cálculo são efectuados dois ajustes com a equação (4) para determinar o coeficiente de atenuação e avaliar os defeitos dos guias planares. Em guias os pontos considerados para o ajuste afastam-se demasiado destes e como tal não podem ser todos considerados. Isto ocorre devido aos defeitos dos filmes. Para filtrar os dados relevantes à equação (4) a consideram-se os seguintes passos:

1. É ajustada, com a equação (4), uma primeira curva a todos os pontos experimentais.
2. Os pontos que estão compreendidos no intervalo 5% acima e 5% abaixo da primeira curva ajustada, criam o conjunto dos pontos a considerar.
3. É gerada uma segunda curva com a equação (4) e os pontos considerados, determinando-se o coeficiente de atenuação α .
4. É calculado o Chi-quadrado reduzido (χ^2 reduzido) entre a segunda curva ajustada e todos os pontos experimentais, para avaliar a quantidade de defeitos dos guias planares.

Dos dois métodos, considerados para o cálculo da atenuação, verificou-se que os resultados mais consistentes são obtidos considerando a variação da intensidade integrada ao longo da propagação. Na Figura 18, mostra-se a variação da intensidade integrada ao longo da propagação para o guia planar d-UZ40_[1:10].

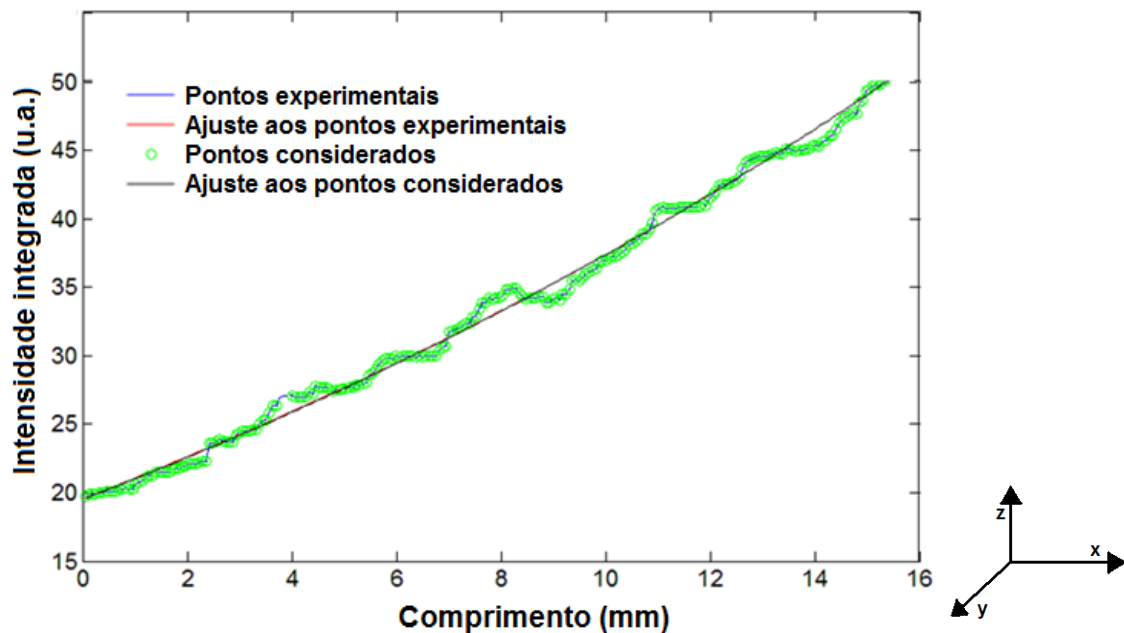


Figura 18: Variação da intensidade integrada ao longo da propagação do sinal, no guia planar d-UZ40_[1:10].

Os resultados obtidos para o ruído RMS e para o coeficiente de atenuação, assim como os coeficientes de correlação e Chi-quadrado reduzido de cada ajuste, estão apresentados na Tabela 6 para o segundo conjunto de filmes sintetizados.

Tabela 6: Resultados obtidos, para: o ruído RMS, coeficientes de atenuação, coeficientes de correlação e Chi-quadrado reduzido, com imagens da propagação de um sinal em diferentes guias planares.

Guias planares	Ruído RMS	α (dB.cm ⁻¹)	R ²	χ^2 reduzido
d-UZ20 _[1:1]	0,23	3,38 ± 0,68	0,986	0,183
d-UZ20 _[1:10]	0,23	3,50 ± 0,46	0,998	0,383
d-UZ20 _[10:1]	0,25	2,65 ± 2,50	0,937	0,766
d-UZ40 _[1:1]	0,19	6,46 ± 0,43	0,988	0,882
d-UZ40 _[1:10]	0,26	1,58 ± 0,14	0,996	0,039
d-UZ60 _[1:1]	0,20	4,97 ± 0,11	0,989	0,921
d-UZ60 _[1,5:1]	0,21	2,55 ± 0,43	0,993	0,896
d-UZ20 _[0:0]	0,20	11,60 ± 0,81	0,986	0,070

Analisando os valores de ruído RMS verifica-se que o espalhamento é dependente do rácio molar Zr(OPrⁿ)₄:McOH. Os filmes finos de d-UZ20_[1:1] e d-UZ40_[1:1], que contêm quantidades de zircónio e ácido metacrílico proporcionais, demonstram ter menor espalhamento, dando origem a valores mais baixos de ruído RMS. Nos filmes de d-UZ60, visto que as porções de ácido metacrílico e zircónio são próximas, não é possível ver uma alteração muito significativa. No filme fino d-UZ0_[0:0], os valores de RMS e consecutivamente o espalhamento, são baixos, pois não existe a adição de zircónio e ácido metacrílico neste.

Examinando os resultados de Chi-quadrado reduzido, mais precisamente para os três filmes que contêm o mesmo rácio molar 1:1 de Zr(OPrⁿ)₄:McOH, pode-se verificar que este valor é maior, quanto menor, for o rácio Si:Zr. Conclui-se então, que o aumento da quantidade de zircónio proporciona um aumento da formação de precipitados que induz por sua vez um aumento dos defeitos no filme. Esta conclusão confirma-se, através do baixo valor para o Chi-quadrado reduzido, do filme de d-UZ0_[0:0], pois, este não possui defeitos causados pela adição de Zr. Para verificar a influência do McOH sobre o Zr e por sua vez sobre os defeitos deve-se considerar apenas as amostras de d-UZ40. Isto porque, as amostras d-UZ60 possuem poucas diferenças nos rácios de Zr(OPrⁿ)₄:McOH e porque as amostras d-UZ20 possuem uma reduzida quantidade de Zr o que se traduz igualmente numa reduzida quantidade de McOH. Verifica-se, assim, com as amostras de d-UZ40, que o ácido metacrílico pode ser usado para controlar a precipitação, derivada dos precursores de Zr, e diminuir os defeitos no filme, pois, os valores do Chi-quadrado reduzido tornam-se menores aumentando a concentração de McOH.

O coeficiente de atenuação, do filme d-UZ40_[1:10], ilustrado na Figura 16, resultou num valor de 1,58±0,14dB.cm⁻¹, calculado a partir do ajuste exponencial das intensidades integradas ao longo da propagação, com coeficiente de correlação igual a 0,996. Este ajuste está ilustrado na Figura 18.

Capítulo 4 Divisores de potência com geometria Y

4.1 Desenvolvimento do sistema de gravação dos divisores

Actualmente, são desenvolvidos OICs com diferentes materiais como por exemplo, semicondutores do tipo III-V ou de silício. As tecnologias mais usadas na síntese de OICs baseiam-se em processos de fotolitografia, deposição de sílica em substratos de silício por deposição química a vapor (CVD), incluindo as variantes avançadas como plasma (PECVD) e difusão térmica de dopantes (especialmente Ti), por exemplo, através da superfície de um cristal de niobato de lítio [5]. Outro método de produção de OICs é o utilizado neste projecto e que se denomina por escrita directa com laser UV. Alguns materiais são sensíveis à radiação UV, registando-se um aumento do seu índice de refração quando expostos à radiação UV. Com base neste efeito, pode-se usar um laser UV para inscrever guias de ondas nestes materiais, tal como mostra a Figura 19.

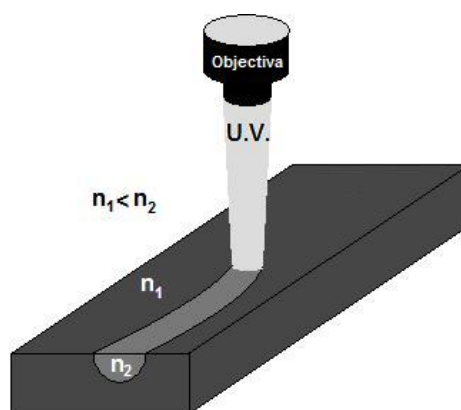


Figura 19: Esquemas de escrita directa com laser UV. Exposição à radiação UV altera localmente o índice de refração do material.

O sistema de gravação de guias lineares por escrita laser directa, disponível no Instituto de Telecomunicações de Aveiro, é constituído por um laser UV de 248nm pulsado (Coherent-Bragg Star Industrial V2.0) que permite frequências de pulso entre 1 e 1000 Hz, o feixe do laser é encaminhado, através de um espelho (Linos Photonics-G340723000), para uma objectiva (Thorlabs-LMU-15X-248), sendo posteriormente focado na amostra. Com o auxílio de um posicionador vertical é possível controlar a distância da objectiva à amostra, e assim focar o feixe na sua superfície. Segundo as especificações da objectiva o diâmetro teórico do feixe no ponto focal toma o valor de 1 μ m, sendo portanto este o valor mínimo de diâmetro do feixe. A amostra é então deslocada por um estágio de translação (Newport-MFA-CC), controlado através do controlador (Newport-XPS), sendo pois possível, ajustar a velocidade de varrimento e posição do feixe sobre a amostra.

Este sistema permitia apenas fazer gravações de guias lineares, pois, só existia um único estágio de translação para a movimentação das amostras. Para se poder gravar guias divisores com geometria em Y, é necessário um sistema que permite a movimentação das amostras a duas dimensões. Como tal, foi necessário colocar um novo estágio de translação

(Newport-MFA-CC) no sistema, controlado também pelo mesmo controlador (Newport-XPS). Para controlar o laser e os dois controladores de estágio, os quais se denominam por posicionadores xx e yy , foi elaborada uma aplicação em LabVIEW™ a qual foi utilizada para fazer a gravação dos divisores. A Figura 20 mostra um esquema e uma fotografia do sistema de gravação utilizado para a síntese dos guias de onda divisores com geometria Y.

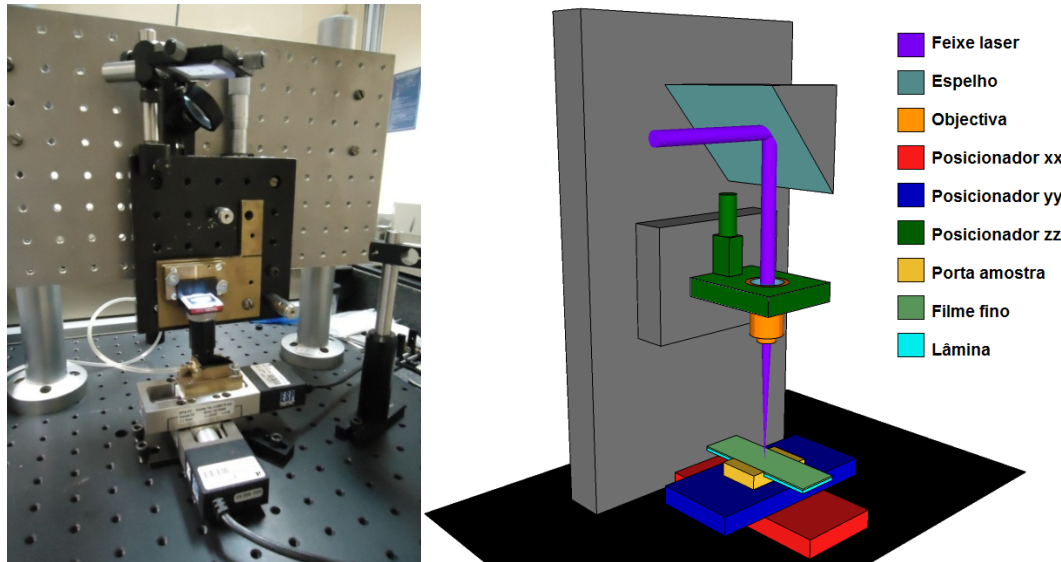


Figura 20: Fotografia e esquema, do sistema usado para a gravação dos guias de onda divisores com geometria Y.

O desenho da geometria do guia em Y é inicialmente desenhado em MATLAB®, onde é criado um ficheiro com os deslocamentos dos estágios de translação. O ficheiro (com formato, PVT do inglês *Position, Velocity* e *Time*) criado tem que conter os valores da duração do deslocamento, do deslocamento a efectuar, e da velocidade do deslocamento para cada posicionador. A Tabela 7 ilustra alguns valores do ficheiro usado para a inscrição dos divisores, neste caso correspondem ao início da escrita do primeiro braço, do exemplo para um guia divisor com geometria Y ilustrado na Figura 21.

Tabela 7: Exemplo de valores introduzidos no ficheiro PVT para a escrita de divisores com Y obtida com base na equação (5) e para o primeiro braço do divisor mostrado na.

Deslocamento indicado na Figura 21	Tempo (s)	Velocidade posicionador xx (mm/s)	Deslocamento posicionador xx (mm)	Velocidade posicionador yy (mm/s)	Deslocamento posicionador yy (mm)
A→B	1,000	-0,100	-0,100	0,000	0,000
B→C	1,000	-0,100	-0,100	0,000	0,000
C→D	1,000	-0,100	-0,100	0,001	0,001
D→E	1,000	-0,100	-0,100	0,001	0,001
E→F	1,000	-0,100	-0,100	0,001	0,001
F→G	1,000	-0,100	-0,100	0,001	0,001

O desenho dos divisores pode ser dividido em três ramos como ilustra a Figura 21, o primeiro ramo que começa no ponto 1 e acaba no ponto 2, o segundo começa em 2 e acaba em 3 e o último que começa em 3 e acaba em 1.

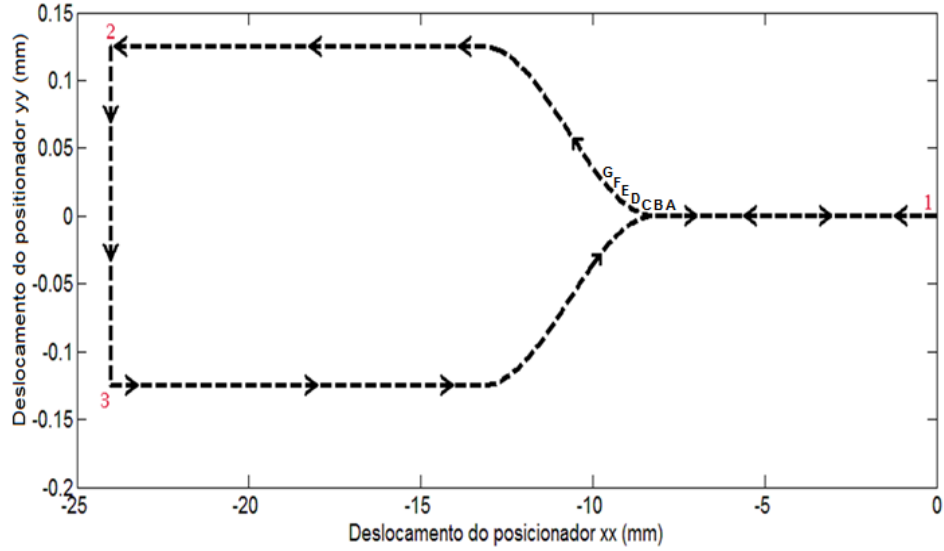


Figura 21: Desenho do guia divisor em Y criado pelo deslocamento dos posicionadores a partir de uma função para os ramos do tipo co-seno. Os números indicam o sentido do movimento dos posicionadores.

Os braços dos divisores foram desenhados com base na equação (5) [42]. Os parâmetros L_x e L_y , representados na Figura 22, correspondem respectivamente ao comprimento de cada braço e à distância entre cada ramo para melhor compreensão da equação (5). Os valores utilizados, durante a gravação dos divisores, para L_x e L_y foram 5mm e 0,25mm, respectivamente, para que o ângulo eficaz descrito na equação (1) tenha um valor de $2,86^\circ$ para minimizar as perdas ópticas na divisão do sinal.

$$y = \pm \frac{L_x}{4} \left[1 + \cos\left(\frac{\pi x}{L_y}\right) - \frac{L_x}{2} \right] \quad (5)$$

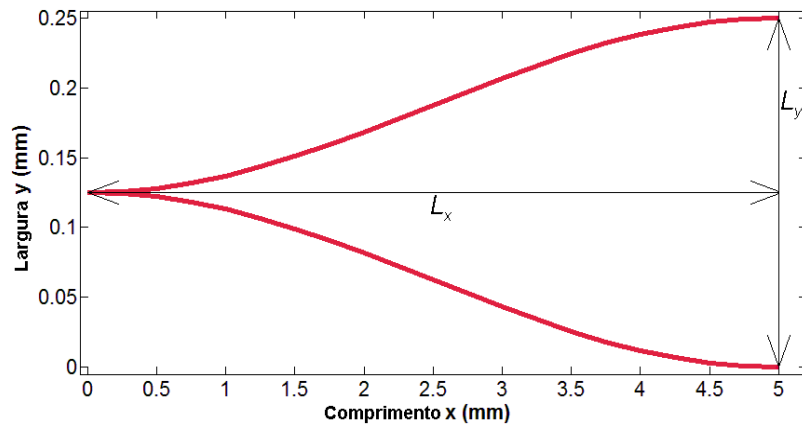


Figura 22: Esquema da geometria dos braços do divisor em Y.

Para que no final da gravação seja obtido um divisor com geometria Y, é necessário desligar o laser no período de tempo em que os posicionadores descrevem o segundo ramo. Quando é criado o ficheiro a partir dos desenhos, determinam-se os tempos em que acabam de ser desenhados cada um dos ramos. Com isto feito, desenvolveu-se na aplicação em LabVIEW™ um passo que permite desligar e voltar a accionar o laser, automaticamente, após um intervalo de tempo. Para além do ficheiro PVT é colocado então na aplicação em LabVIEW™, os valores temporais, em segundos, em que o laser é desligado (*Parar*), volta a ser ligado (*Volta*) e quando termina a gravação (*Desliga*). A Figura 23 mostra o painel de controlo da aplicação desenvolvida em LabVIEW™.

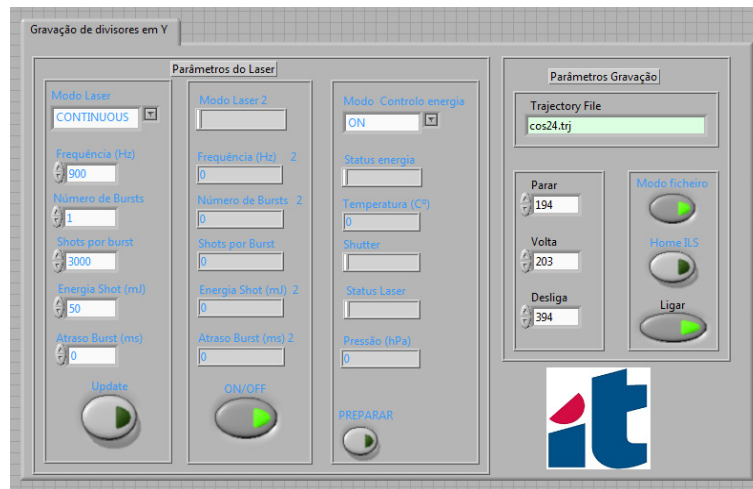


Figura 23: Imagem do controlador para a gravação dos divisores no qual são colocados os parâmetros e ficheiro necessário para a gravação dos guias de onda divisores com geometria Y.

A aplicação, contém também, uma secção que permite configurar a frequência de pulso e a energia do feixe laser. Para evitar que durante a gravação dos divisores, aparecesse um efeito de ponteados devido ao pulsar do laser, utilizou-se sempre uma frequência de pulso de 900Hz, que é um valor próximo da frequência máxima que pode ser gerada pelo sistema de laser. Verificou-se também que a energia programada para cada pulso, não corresponde ao valor da energia que chega à objectiva do sistema de gravação. Isto deve-se ao facto de o feixe laser, ter que percorrer um caminho longo com reflexões em vários espelhos, antes de chegar à objectiva do sistema de gravação, sendo por isso atenuado. Para calibrar o sistema mediram-se os valores de energia à entrada da objectiva em função da energia programada no controlador do laser. Esses dados encontram-se na Figura 24. A recta de calibração obtida é traduzida por uma equação linear do tipo $y=mx+b$, com um coeficiente de correlação de 0,9990. Os valores obtidos para os parâmetros m e b da regressão linear foram respectivamente $(11,0\pm0,2)\times10^{-3}\text{J}^{-1}$ e $(0,8\pm0,7)\times10^{-2}\text{J}$. Verificou-se ainda, que o laser está limitado em termos de energia, encontrando-se esta, entre os valores de 0,35mJ e 0,56mJ. Esta calibração tem como único objectivo permitir saber qual a energia do sinal que se encontra à entrada da objectiva.

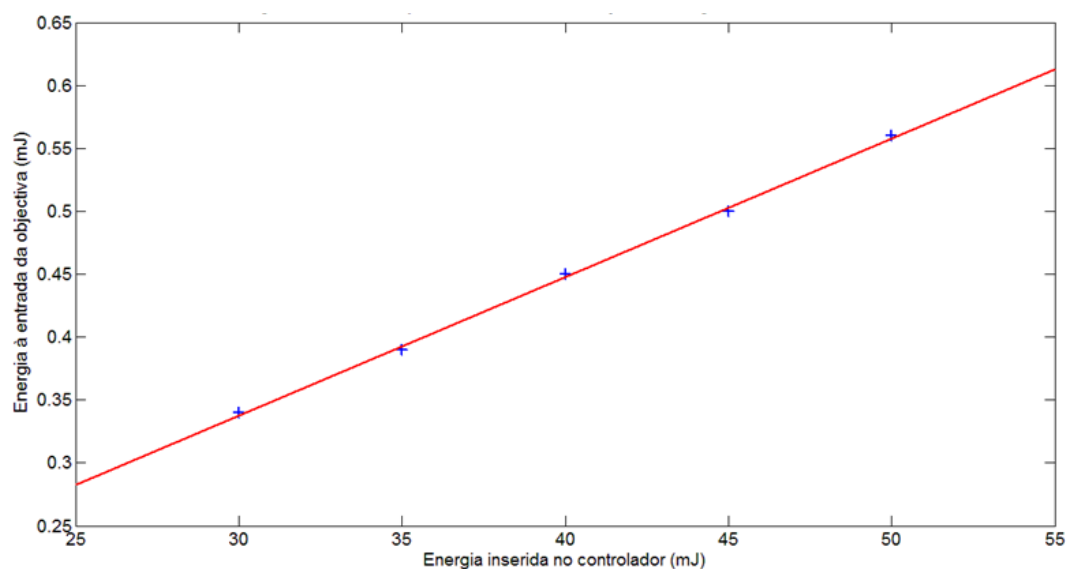
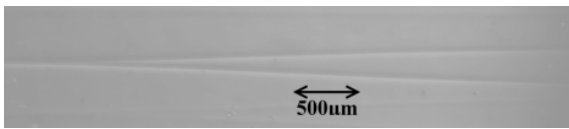
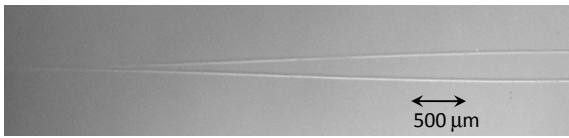



Figura 24: Energia do sinal à entrada da objectiva em função da energia programada no controlador do laser.

Como o laser possui um valor mínimo para a energia por pulso, foram utilizadas lamelas de vidro borosilicato e um conjunto de atenuadores para diminuir a esse valor. Verificou-se que as lamelas e o conjunto de atenuadores atenuam a energia do feixe respectivamente em 90% e 75%.

Com o sistema de gravação descrito, foram gravados divisores nos filmes finos de d-UZ20_[1:2], d-UZ40_[1:2] e d-UZ60_[1:2], previamente sintetizados. A energia por pulso, a velocidade dos posicionadores e uma fotografia do dispositivo gravado por escrita directa para cada filme estão apresentados na Tabela 8. As imagens apresentadas na Tabela 8 foram fotografadas utilizando uma câmara fotográfica digital (SONY® Cyber-shot DSC-W320), um estereoscópio com uma ampliação de 40x. As imagens depois de adquiridas sofreram um tratamento digital de forma a incrementar o contraste dos guias.

Tabela 8: Condições e resultados da gravação de guias de ondas divisores de potência em Y.

Amostra	Energia (μJ)	Frequência (Hz)	Velocidade (mm.s ⁻¹)	Resultados após a gravação
UZ20	8,5	900	0,1	
UZ40	4,5	900	0,1	
UZ60	3,2	900	0,1	

Com base no artigo de D. C. Oliveira e colaboradores [8], sabe-se que os guias são sintetizados devido à polimerização que ocorre quando a radiação UV incide sobre o filme fino. A polimerização é resultado da quebra de uma ligação dupla $C=C$, pela radiação UV, do ácido metacrílico ligado aos precursores de zircônio, e que proporciona assim formação de agregados de zircônio, aumentando o índice de refração, nas zonas expostas [8]. Para além deste efeito é também relatado que a polimerização cria uma contracção do filme, na zona exposta à radiação [8], e devido a esta é possível visualizar, por reflexão de luz, os guias divisores com geometria Y, como mostram os resultados finais da Tabela 8.

Também se sabe que os filmes usados na gravação possuem um rácio molar de $Zr(OPr^i)_4:McOH$ de 1:2 sendo por isso maior a concentração de McOH em amostras com mais zircônio. Consequências das diferentes concentrações de McOH nos filmes, são observadas nas energias de pulso utilizadas durante a gravação dos dispositivos e, como se esperava, os filmes com mais Zr não necessitam de tanta energia durante a gravação pois possuem uma maior concentração de McOH o que facilita a polimerização.

4.2 Caracterização dos divisores em Y

Depois de gravados os divisores de potência, é necessário proceder à clivagem do substrato de borosilicato antes de serem colocadas no sistema de alinhamento. Este é um passo delicado e que infere significativamente nos resultados medidos. Para realizar a clivagem das amostras, é utilizada uma ponta de diamante para criar uma fissura sobre o substrato de borosilicato, que servirá de guia para a clivagem. Um efeito que ocorre após a clivagem é o recuo do filme, devido à sua elasticidade. Durante a clivagem o filme é rasgado e como tal em alguns casos o filme não fica com o topo uniforme e bem definido, como ilustram as Figura 25 A) e B), tornando difícil o acoplamento da fibra à entrada do filme. Um bom resultado para a clivagem está ilustrado na Figura 25 C).

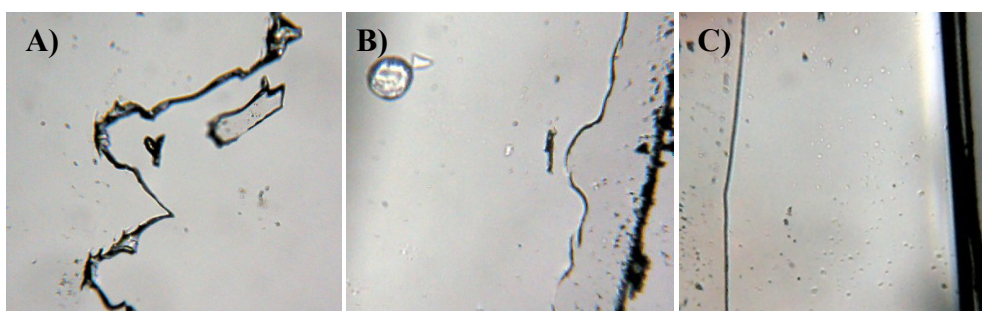


Figura 25: Topo de filmes após a clivagem. A) O filme rasgou totalmente, B) filme rasgou parcialmente, C) filme rasgou uniformemente.

Com o objectivo de observar a propagação da luz nos divisores de potência óptica em Y, é determinante a localização das regiões de propagação efectivas e das suas principais propriedades como o perfil modal e o rácio de divisão do dispositivo. A distribuição dos modos de propagação foi adquirida nas regiões espectrais do visível e no infravermelho com lasers de 632nm (LPS-635-FC, Thorlabs) e de 980nm (Agere Systems, SL980S33C), para os divisores ópticos gravados em filmes finos referidos anteriormente. As propriedades de guiagem dos divisores são estudadas a partir da aquisição da distribuição modal para a propagação nas regiões do visível e infravermelho. O esquema da Figura 26 ilustra o sistema utilizado para o acoplamento dos dispositivos e para a determinação das regiões de propagação efectivas e distribuição dos modos propagados. A Figura 27 mostra uma fotografia do sistema experimental.

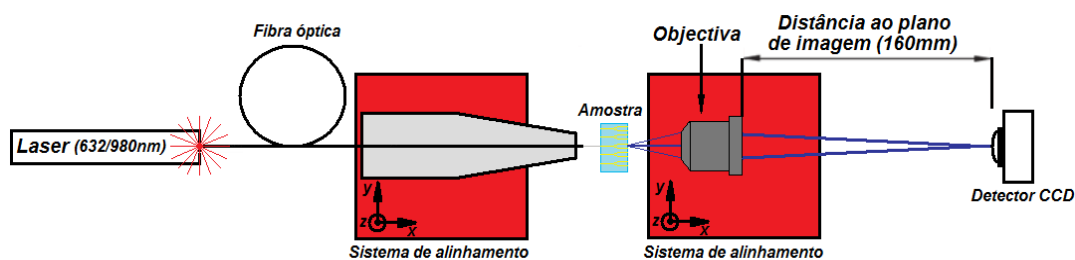


Figura 26: Esquema de funcionamento do sistema de acoplamento apresentado na Figura 27.

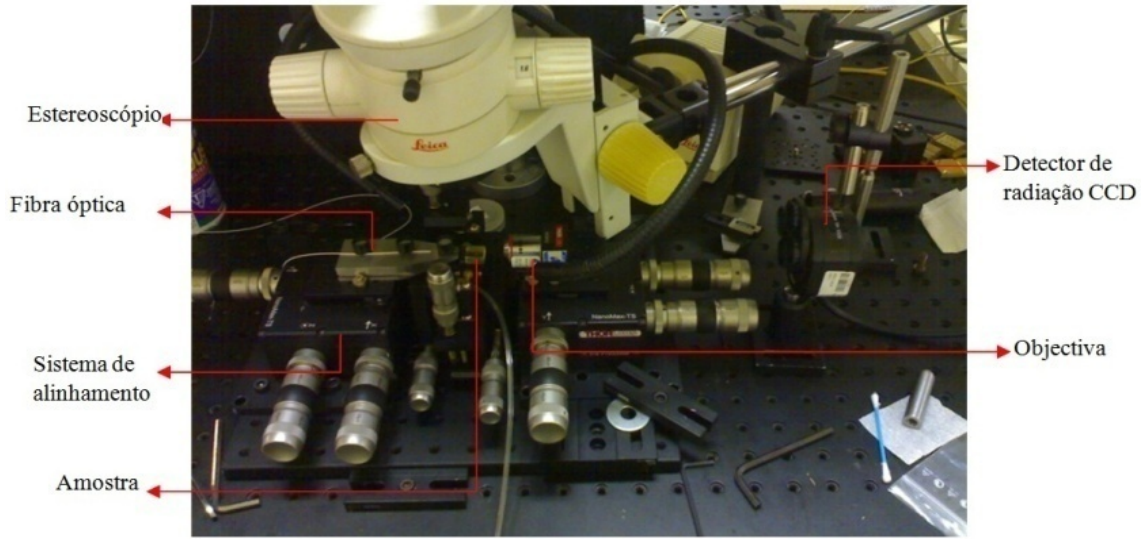


Figura 27: Fotografia do sistema utilizado na determinação das regiões de propagação efectiva e distribuição dos modos propagados.

No esquema apresentado na Figura 26, o sinal óptico é acoplado ao guia de onda em canal através de uma fibra óptica monomodo, cuja posição é ajustada através de um sistema de posicionamento (Thor®-Nanomax-Ts). À saída do divisor óptico, é extraída a distribuição dos modos propagados nos guias, com o auxílio de uma objectiva (Newport, 10x), projectando-se este sinal sobre o sensor CCD do medidor de perfil de feixe (Newport®-LBP1) o qual se encontra a uma distância de 160mm da objectiva [64]. A distribuição será depois analisada para a determinação das características do divisor em estudo.

Uma vez os acoplamentos realizados são retirados os dados dos perfis modais, para cada dispositivo gravado em d-UZ20_[1:2], d-UZ40_[1:2] e d-UZ60_[1:2]. As Figura 28 e Figura 29 mostram, respectivamente, os perfis modais de cada dispositivo obtidos para uma propagação a 632,8nm e a 980nm. Na Figura 30, encontra-se os valores para o somatório de intensidade de cada coluna de pixéis, ao longo da largura da imagem do perfil modal (Figura 28 e Figura 29), para cada dispositivo. Os dados de cada perfil são depois tratados por uma rotina elaborada em MATLAB®, que ajusta uma função de duas curvas gaussianas ao perfil com a equação (6). A partir deste ajuste são integradas as intensidades de cada ramo para determinar o rácio de acoplamento. Também a partir do ajuste são medidas, a largura a meia altura de cada pico e a distância, entre cada braço do divisor. Os resultados obtidos, para uma propagação a 632,8nm e a 980,0nm, nos dispositivos gravados em d-UZ20_[1:2], d-UZ40_[1:2] e d-UZ60_[1:2], são apresentados na Tabela 9.

$$y = a_1 \times \exp\left(-\left(\frac{x - b_1}{c_1}\right)^2\right) + a_2 \times \exp\left(-\left(\frac{x - b_2}{c_2}\right)^2\right) \quad (6)$$

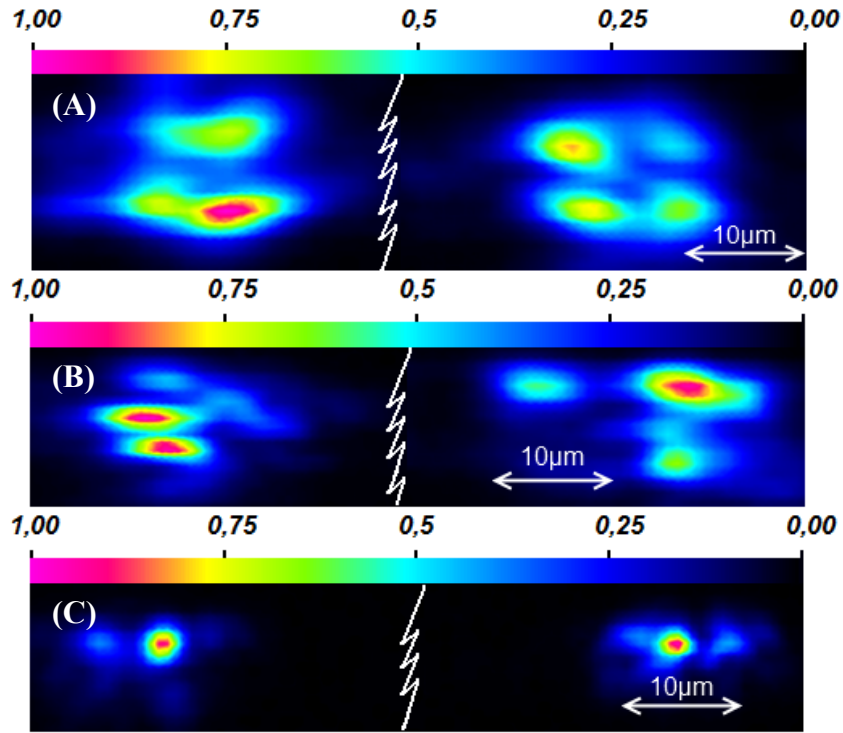


Figura 28: Imagens (com ampliação de 80x) dos perfis obtidos à saída dos dois braços dos acopladores gravados em d-UZ20_[1:2] (A), d-UZ40_[1:2] (B) e d-UZ60_[1:2] (C), para um comprimento de onda de 632,8nm.

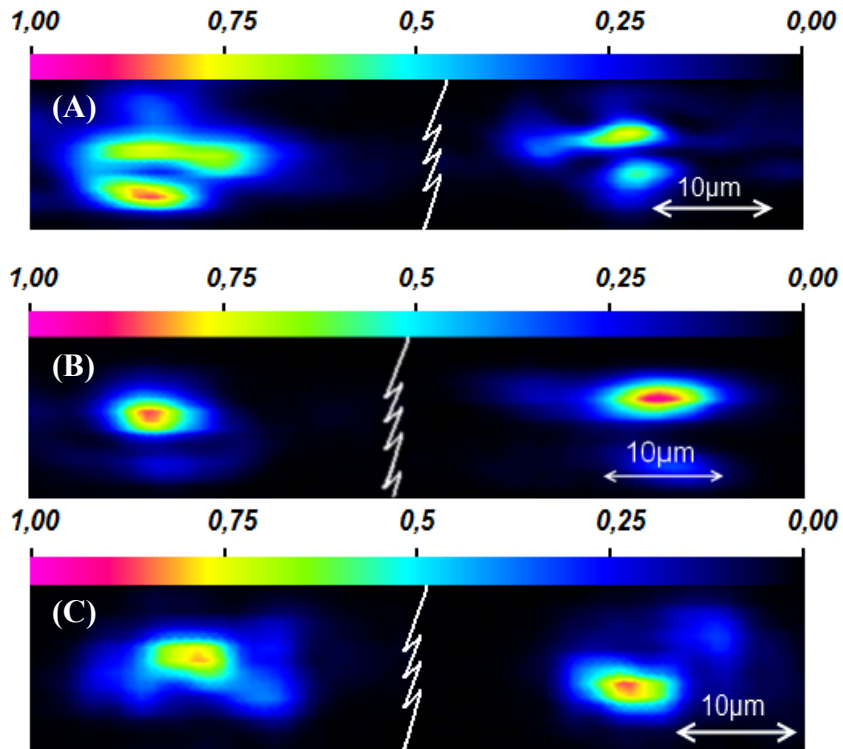


Figura 29: Imagens (com ampliação de 80x) dos perfis obtidos à saída dos dois braços dos acopladores gravados em d-UZ20_[1:2] (A), d-UZ40_[1:2] (B) e d-UZ60_[1:2] (C), para um comprimento de onda de 980nm.

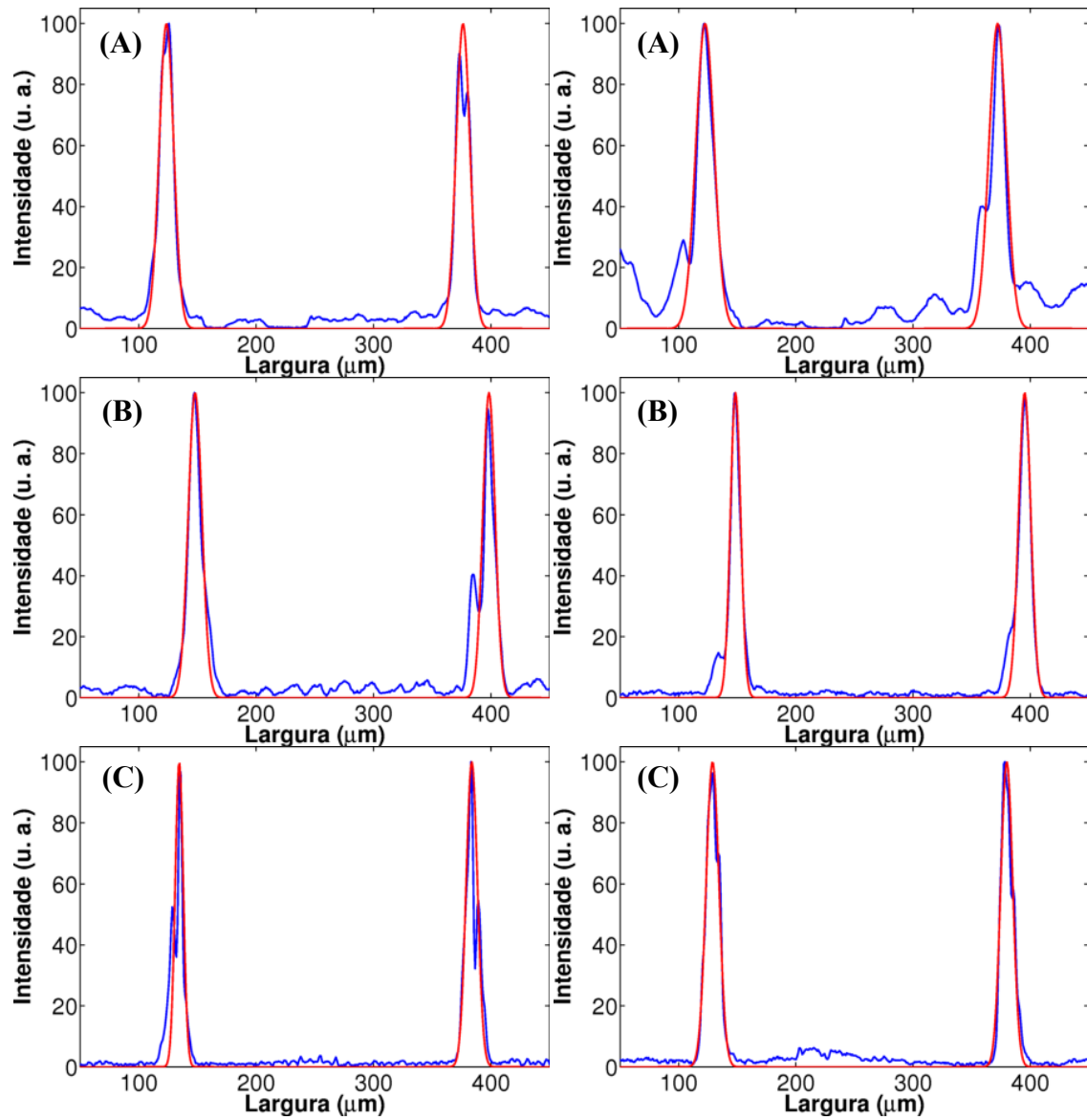


Figura 30: Perfil modal obtido à saída dos dois braços do divisor gravado em d-UZ20_[1:2] (A), d-UZ40_[1:2] (B) e d-UZ60_[1:2] (C), com comprimentos de onda de propagação de 632,8nm (esquerda) e 980nm (direita). A linha a vermelho corresponde ao melhor ajuste usando uma função do tipo Gaussiana.

Tabela 9: Resultados à saída do acoplamento dos guias de onda, divisores de potência óptica gravados, para a propagação a 632,8nm e a 980nm.

λ (nm)	Filmes (espessura (μm))	d-UZ20 _[1:2] ($9,55 \pm 0,43$)	d-UZ40 _[1:2] ($12,15 \pm 0,71$)	d-UZ60 _[1:2] ($9,02 \pm 0,26$)
632,8	Largura a meia altura (μm)	$6,46 \pm 0,23$	$7,68 \pm 0,35$	$5,90 \pm 0,27$
	Rácio de acoplamento	47:53	45:55	59:41
	Distância entre ramos (μm)	$252,0 \pm 0,4$	$249,0 \pm 0,6$	$250,0 \pm 0,6$
980	Largura a meia altura (μm)	$8,62 \pm 0,62$	$4,55 \pm 0,13$	$5,25 \pm 0,15$
	Rácio de acoplamento	48:52	46:54	48:52
	Distância entre ramos (μm)	$249,0 \pm 1,4$	$246,0 \pm 0,6$	$251,0 \pm 0,3$

Os resultados obtidos demonstram que, os guias divisores de potência óptica com geometria em Y produzidos são capazes de guiar e dividir o sinal incidente para duas saídas, com comprimento de onda de 980nm e 632,8nm. Verifica-se que os raios de potência são em todos os casos próximos de 50:50.

Também se verifica que o número de modos propagados varia com, a concentração de zircônio nos filmes, pois, como já foi observado, esta tem influência no índice de refração. Analisando os perfis modais dos filmes verifica-se que o divisor em d-UZ20_[1:2], apresenta uma propagação multimodo a 632,8nm e a 980nm. O mesmo acontece para uma propagação a 632,8nm no divisor gravado em d-UZ40_[1:2] mas a 980nm a propagação neste último divisor torna-se monomodo. No divisor gravado em d-UZ60_[1:2] a propagação tanto a 632,8nm como a 980nm é monomodo. Estes resultados são observados devido ao facto do número de modos decrescer com o aumento do contraste do índice, o que acontece nos filmes preparados, com o aumento da concentração de zircônio ou com o comprimento de onda.

As larguras a meia altura registadas são estreitas e variam entre 4,55μm e 8,62μm. A partir destes resultados conclui-se que a largura dos guias rondará os 10μm, o que é próximo do diâmetro do núcleo de uma fibra óptica. Esta largura contribuiu para a propagação monomodo nos divisores gravados em d-UZ40_[1:2] a 980nm e em d-UZ60_[1:2] a 632,8nm e 980nm.

É de referir que a obtenção destes resultados, apenas foi possível após a optimização no sistema de gravação dos guias. A maior dificuldade encontrada neste trabalho prendeu-se com a focagem do feixe laser sobre as amostras, o que impossibilitava a obtenção de guias estreitos Uma vez que a optimização na gravação foi concretizada e que as propagações, nos filmes de d-UZ20_[1:2], a 632,8nm e a 980nm, e de d-UZ40_[1:2], a 632,8nm apresentam, neste momento, um número baixo de modos propagados, espera-se uma redução deste número a 1550nm. Esta análise, apenas não foi possível realizar, devido à inexistência de um sensor óptico sensível à região espectral em torno de 1550nm, que permitisse a análise do perfil de feixe nesse mesmo comprimento de onda.

Capítulo 5 Conclusão geral e perspectivas futuras

Foi realizada a síntese de híbridos baseados em di-ureasil(600) e com precursores de $\text{Zr}(\text{OPr}^n)_4$, pelo método sol-gel. Os híbridos foram produzidos com diferentes raios molares de $\text{Zr}(\text{OPr}^n)_4$:McOH e de Si:Zr sendo elaborado diferentes guias de onda planares, em substratos de borosilicato.

Analizando os valores do índice de refração dos filmes, medidos com a técnica de acoplamento por prisma óptico, verifica-se uma diminuição do índice de refração com o aumento do comprimento de onda, o que está de acordo com o previamente reportado. A incorporação zircônio é responsável pela alteração do valor do índice de refração nos filmes registrando-se um aumento do índice de refração com a concentração de Zr (20% a 60%), desde 1,50 até 1,53 para um comprimento de onda de 532nm e desde 1,47 até 1,51 para um comprimento de onda de 980nm.

Com o intuito de caracterizar o espalhamento da luz em guias planares, foram medidos valores de ruído RMS para os filmes com diferentes raios de Si:Zr e de $\text{Zr}(\text{OPr}^n)_4$:McOH. Os valores de ruído RMS obtidos indicaram que o espalhamento é dependente do rácio molar $\text{Zr}(\text{OPr}^n)_4$:McOH. Nos filmes de d-UZ20_[1:1] e d-UZ40_[1:1], que contêm quantidades de zircônio e ácido metacrílico semelhantes, o espalhamento foi menor, dando origem a valores mais baixos de ruído RMS. Para as amostras de Si:Zr 40:60, com porções de ácido metacrílico e zircônio semelhantes, não foi possível ver uma alteração muito significativa. Para a amostra Si:Zr 100:0, a inexistência de zircônio e ácido metacrílico proporcionou valores baixos para o ruído RMS. Conclui-se assim, que a utilização de proporções entre $\text{Zr}(\text{OPr}^n)_4$ e McOH semelhantes, reduz o espalhamento da luz propagada nos guias de onda planares.

Para medir a atenuação em guias planares, foi analisada a variação da intensidade da luz propagada em função do comprimento do filme. Os dados obtidos para os coeficientes de atenuação variam entre 1,58dB.cm⁻¹ e 6,46dB.cm⁻¹ para filmes com Zr e de 11,60dB.cm⁻¹ para o filme sem adição de Zr.

Os resultados, indicam que o coeficiente Chi-quadrado é maior, quanto menor, for o rácio Si:Zr. Este efeito era esperado pois, o aumento da quantidade de zircônio proporciona o aumento da formação de precipitados, o que induz por sua vez um aumento de defeitos no filme. Verificou-se, ainda, que o ácido metacrílico pode ser usado para controlar a precipitação, derivada dos precursores de Zr, e diminuir os defeitos no filme.

Os melhores valores registados para o coeficiente de atenuação foram obtidos para o filme de d-UZ40_[1:10], com um valor de 1,58±0,14dB.cm⁻¹. Este valor obtido é próximo dos valores de atenuação registados na literatura.

Para a gravação dos divisores de potência com geometria Y, foi instalado um novo posicionador no sistema de escrita directa por laser UV, para acrescentar mais um eixo de translação dos filmes. Em paralelo com a instalação foi desenvolvida uma nova aplicação em LabVIEWTM para controlar os posicionadores e o laser UV.

A exposição dos filmes à radiação UV permite a polimerização do ácido metacrílico pela quebra de uma ligação dupla de átomos de carbono. As consequências desta polimerização são a densificação de zircónio o que resulta no aumento do índice de refração, nas áreas expostas à radiação, que permitem a síntese dos guias de onda. Como era de esperar filmes com maior concentração de ácido metacrílico necessitam de menos energia para criar os guias de onda pois a polimerização e a alteração do índice de refração nas zonas expostas à radiação UV ocorre mais facilmente. Este é o motivo pelo qual as condições de gravação dependem do tipo de filme utilizado.

Com o sistema de alinhamento, acoplou-se aos divisores de potência óptica, lasers de 632,8nm e de 980nm com uma fibra óptica e foi medido o perfil modal. As medições indicam que os guias apresentam propagação multimodo para ambos os comprimentos de onda em todos os filmes. Os rácios de potência óptica entre os ramos dos divisores foram de 48:52, 46:54 e 48:52 para os respectivos filmes com concentrações de Si:Zr 80:20, 60:40 e 40:60, para uma propagação a 980nm.

Quanto aos objectivos iniciais do trabalho, pode se dizer que foram plenamente cumpridos pois foi possível desenvolver guias de onda divisores de potência óptica com geometria em Y, num material HOI, usando o processo Sol-gel para a preparação dos filmes e a escrita directa por laser UV para a síntese dos guias de onda. Estes são processos de baixo custo e não nefastos para o meio ambiente e, por isso, vantajosos quando comparados com os mais usados na produção de circuitos ópticos integrados comerciais.

Outra medida importante a fazer relativamente aos divisores de potência é o cálculo das perdas no acoplamento. Prevendo-se a utilização de sulcos em V para acoplar fibras ópticas à saída do dispositivo, permitindo, então, medir as perdas por propagação. Estes sulcos estão espaçados de 250µm, que corresponde à medida usada entre os ramos de saída dos divisores.

Bibliografia:

- [1] S. Lallukka e P. Raatikainen, "Passive Optical Networks."
- [2] C. Lee, W. Sorin, e B. Kim, "Fiber to the home using a PON infrastructure," *Journal of Lightwave Technology*, vol. 24, pp. 4568-4583, 2006.
- [3] H. Nishihara, "Recent advancement on optical integrated circuits," 1990, pp. 99-103.
- [4] R. Hunsperger, *Integrated optics: theory and technology*: Springer, 2009.
- [5] E. Van Tomme, P. Van Deale, R. Baets, e P. Lagasse, "Integrated optic devices based on nonlinear optical polymers," *IEEE Journal of Quantum Electronics*, vol. 27, pp. 778-787, 1991.
- [6] A. N. Chester, *Advances In Integrated Optics*: Plenum Publishing Corporation 1994.
- [7] C. Molina, P. J. Moreira, R. R. Gonçalves, R. A. S. Ferreira, Y. Messaddeq, S. J. L. Ribeiro, O. Soppera, A. P. Leite, P. V. S. Marques, V. de Zea Bermudez, e L. D. Carlos, "Planar and UV written channel optical waveguides prepared with siloxane poly(oxyethylene)-zirconia organic-inorganic hybrids. Structure and optical properties," *Journal of Materials Chemistry*, vol. 15, pp. 3937-3945, 2005.
- [8] D. C. Oliveira, A. G. Macedo, N. J. O. Silva, C. Molina, R. A. S. Ferreira, P. S. Andre, K. Dahmouche, V. de Zea Bermudez, Y. Messaddeq, S. J. L. Ribeiro, e L. D. Carlos, "Photopatternable di-ureasil-zirconium oxocluster organic-inorganic hybrids as cost effective integrated optical substrates," *Chemistry of Materials*, vol. 20, pp. 3696-3705, Jun 10 2008.
- [9] C. M. S. Vicente, E. Pecoraro, R. A. S. Ferreira, P. S. Andre, R. Nogueira, Y. Messaddeq, S. J. L. Ribeiro, e L. D. Carlos, "Waveguides and gratings fabrication in zirconium-based organic/inorganic hybrids," *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, vol. 48, pp. 80-85, Nov 2008.
- [10] R. A. S. Ferreira, C. M. S. Vicente, V. Fernandes, A. G. Macedo, E. Pecoraro, R. Nogueira, P. S. André, P. V. S. Marques, e L. D. Carlos, "Organic-inorganic hybrids for the new generation of optical networks," in *ICTON 2009*, S. Miguel, Azores 2009, p. Tu.B4.2.
- [11] S. I. Najafi, T. Touam, R. Sara, M. P. Andrews, e M. A. Fardad, "Sol-gel glass waveguide and grating on silicon," *Journal of Lightwave Technology*, vol. 16, pp. 1640-1646, Sep 1998.
- [12] M. Oubaha, M. Smaïhi, P. Etienne, P. Coudray, e Y. Moreau, "Spectroscopic characterization of intrinsic losses in an organic-inorganic hybrid waveguide synthesized by the sol-gel process," *Journal of Non-Crystalline Solids*, vol. 318, pp. 305-313, Apr 15 2003.
- [13] J. Jabbour, S. Calas, R. Gatti, R. K. Kribich, M. Myara, G. Pille, P. Etienne, e Y. Moreau, "Characterization by IR spectroscopy of an hybrid sol-gel material used for photonic devices fabrication," *Journal of Non-Crystalline Solids*, vol. 354, pp. 651-658, Jan 15 2008.
- [14] J. Jabbour, S. Calas, M. Smaïhi, S. Gatti, e P. Etienne, "Study of EETMOS hydrolysis and polycondensation by Si-29 NMR spectroscopy. Application to optical 3D waveguides fabrication," *Journal of Non-Crystalline Solids*, vol. 354, pp. 1001-1009, Feb 1 2008.
- [15] J. M. A. Caiut, L. A. Rocha, F. A. Sigoli, Y. Messaddeq, J. Dexpert-Ghys, e S. J. L. Ribeiro, "Aluminoxane-epoxi-siloxane hybrids waveguides," *Journal of Non-Crystalline Solids*, vol. 354, pp. 4795-4799, Nov 1 2008.
- [16] X. Le Guevel, S. Schutzmann, L. Stella, F. De Matteis, P. Proposito, e M. Casalbani, "Effect of titania content on the optical properties of dye-doped hybrid sol-gel coatings," *Optical Materials*, vol. 31, pp. 451-454, Oct-Dec 2008.
- [17] X. Le Guevel, C. Palazzesi, P. Proposito, G. Della Giustina, e G. Brusatin, "Influence of chelating agents on the photopolymerization of hybrid Ti-based waveguides," *Journal of Materials Chemistry*, vol. 18, pp. 3556-3562, 2008.
- [18] E. J. Nassar, R. R. Gonçalves, M. Ferrari, Y. Messaddeq, e S. J. L. Ribeiro, "Titania-based organic-inorganic hybrid planar waveguides," *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 344, pp. 221-225, Oct 7 2002.
- [19] F. Del Monte, P. Cheben, C. P. Grover, e J. D. Mackenzie, "Preparation and optical characterization of thick-film zirconia and titania ormosils," *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, vol. 15, pp. 73-85, Jun 1999.
- [20] R. A. S. Ferreira, P. S. Andre, e L. D. Carlos, "Organic-inorganic hybrid materials towards passive and active architectures for the next generation of optical networks," *Optical Materials*, aceite para publicação em 2010.
- [21] K. B. Yoon, "Low-loss multimode waveguides using organic-inorganic hybrid materials," *Macromolecular Research*, vol. 12, pp. 290-292, Jun 2004.

- [22] R. Houbertz, G. Domann, C. Cronauer, A. Schmitt, H. Martin, J. Park, L. Fröhlich, R. Buestrich, M. Popall, e U. Streppel, "Inorganic-organic hybrid materials for application in optical devices," *Thin Solid Films*, vol. 442, pp. 194-200, 2003.
- [23] M. Popall, A. Dabek, M. E. Robertsson, S. Valizadeh, O. J. Hagel, R. Buestrich, R. Nagel, L. Cergel, D. Lambert, e M. Schaub, "ORMOCER (R) S - Inorganic-organic hybrid materials for e/o-interconnection-technology," *Molecular Crystals and Liquid Crystals*, vol. 354, pp. 711-730, 2000.
- [24] R. Buestrich, F. Kahlenberg, M. Popall, P. Dannberg, R. Muller-Fiedler, e O. Rosch, "ORMOCER (R) s for optical interconnection technology," *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, vol. 20, pp. 181-186, Feb 2001.
- [25] F. Kahlemberg e M. Popall, "ORMOCER®s (Organic-Inorganic Hybrid Polymers) for Telecom Applications: Structure/Property Correlations," in *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.*, Boston, 2005, p. EE14.4
- [26] M. Yoshida e P. N. Prasad, "Sol-gel-processed SiO₂/TiO₂/poly (vinylpyrrolidone) composite materials for optical waveguides," *Chemistry of Materials*, vol. 8, pp. 235-241, Jan 1996.
- [27] P. Coudray, P. Etienne, Y. Moreau, J. Porque, e S. I. Najafi, "Sol-gel channel waveguide on silicon: fast direct imprinting and low cost fabrication," *Optics Communications*, vol. 143, pp. 199-202, Nov 15 1997.
- [28] C. M. S. Vicente, R. A. S. Ferreira, E. Pecoraro, P. S. André, e L. D. Carlos, "Title," unpublished|.
- [29] Y. Sorek, R. Reisfeld, I. Finkelstein, e S. Ruschin, "Sol-gel glass waveguides prepared at low-temperature," *Applied Physics Letters*, vol. 63, pp. 3256-3258, Dec 13 1993.
- [30] E. Giorgetti, G. Margheri, S. Sottini, M. Casalboni, R. Senesi, M. Scarselli, e R. Pizzoferrato, "Dye-doped zirconia-based Ormosil planar waveguides: optical properties and surface morphology," *Journal of Non-Crystalline Solids*, vol. 255, pp. 193-198, Oct 1999.
- [31] S. J. L. Ribeiro, Y. Messaddeq, R. R. Gonçalves, M. Ferrari, M. Montagna, e M. A. Aegerter, "Low optical loss planar waveguides prepared in an organic-inorganic hybrid system," *Applied Physics Letters*, vol. 77, pp. 3502-3504, Nov 27 2000.
- [32] Y. Yang, G. D. Qian, D. L. Su, e M. Q. Wang, "Photostability of pyrromethene 567 doped in ORMOSILs with various additives," *Optics Communications*, vol. 239, pp. 415-420, Sep 15 2004.
- [33] J. Koo, R. Williams, C. Gawith, S. Watts, G. Emmerson, V. Albanis, P. Smith, e M. Grossel, "UV written waveguide devices using crosslinkable PMMA-based copolymers," *ELECTRONICS LETTERS-IEE*, vol. 39, pp. 394-394, 2003.
- [34] U. Streppel, P. Dannberg, C. Wachter, A. Brauer, P. Nicole, R. Houbertz, L. Frohlich, e M. Popall, "Multilayer optical fan-out device composed of stacked monomode waveguides," in *Proceedings of SPIE-Materials and Devices for Photonic Circuits II* 2001, pp. 61-68.
- [35] R. Houbertz, L. Frohlich, M. Popall, U. Streppel, P. Dannberg, A. Brauer, J. Serbin, e B. N. Chichkov, "Inorganic-organic hybrid polymers for information technology: from planar technology to 3D nanostructures," *Advanced Engineering Materials*, vol. 5, pp. 551-555, Aug 2003.
- [36] U. Streppel, P. Dannberg, C. Wachter, A. Brauer, L. Frohlich, R. Houbertz, e M. Popall, "New wafer-scale fabrication method for stacked optical waveguide interconnects and 3D micro-optic structures using photoresponsive (inorganic-organic hybrid) polymers," *Optical Materials*, vol. 21, pp. 475-483, Jan 2003.
- [37] A. B. Seddon, "Sol-gel derived organic-inorganic hybrid materials for photonic applications," *Iee Proceedings-Circuits Devices and Systems*, vol. 145, pp. 369-372, Oct 1998.
- [38] X. Zhang, Z. Zhao, M. Qian, S. Y. Lee, M. K. Chin, X. Zeng, D. K. Y. Low, A. C. W. Lu, e P. Plante, "Planar waveguide devices based on sol-gel-derived photopatternable hybrid material," *Journal of Crystal Growth*, vol. 288, pp. 176-179, Feb 2 2006.
- [39] M. A. Fardad, O. V. Mishechkin, e M. Fallahi, "Hybrid sol-gel materials for integration of optoelectronic components," *Journal of Lightwave Technology*, vol. 19, pp. 84-91, Jan 2001.
- [40] P. Coudray, P. Etienne, e J. Moreau, "Integrated optics based on organo-mineral materials," *Materials Science in Semiconductor Processing*, vol. 3, pp. 331-337, 2000.
- [41] Q. Wang, J. Lu, e S. He, "Optimal design method of a low-loss broadband Y branch with a multimode waveguide section," *Applied optics*, vol. 41, pp. 7644-7649, 2002.
- [42] C. Chaudhari, D. Patil, e D. Gautam, "A new technique for the reduction of the power loss in the Y-branch optical power splitter," *Optics Communications*, vol. 193, pp. 121-125, 2001.

- [43] L. ZhiLang, C. XinLi, W. YongJin, C. GongBai, J. XiaoLin, e Z. Feng, "Design and fabrication of compact 3-dB coupler in silicon-on-insulator," *Optics Communications*, vol. 240, pp. 269-274, 2004.
- [44] P. Borel, L. Frandsen, A. Harpoth, M. Kristensen, J. Jensen, e O. Sigmund, "Topology optimised broadband photonic crystal Y-splitter," *Electronics Letters*, vol. 41, pp. 69-71, 2005.
- [45] X. Zhang, Z. Zhao, M. Qian, R. Yin, X. Zeng, e P. Plante, "Fabrication of Waveguide Splitters Using Sol-Gel Hybrid Materials."
- [46] Z. Weissman, A. Hardy, e E. Marom, "Mode-dependent radiation loss in Y junctions and directional couplers," *Quantum Electronics, IEEE Journal of*, vol. 25, pp. 1200-1208, 1989.
- [47] C. W. Hsu, H. L. Chen, e W. S. Wang, "Compact Y-branch power splitter based on simplified coherent coupling," *Ieee Photonics Technology Letters*, vol. 15, pp. 1103-1105, Aug 2003.
- [48] N. Grossard, J. Hauden, e H. Porte, "Low-loss and stable integrated optical Y-junction on lithium niobate modulators."
- [49] W. Menezes, "Síntese, caracterização e propriedades de materiais híbridos formados entre Polianilina e óxidos de Vanádio obtidos pelo Processo Sol-Gel," 2007.
- [50] J. Pyun e K. Matyjaszewski, "Synthesis of nanocomposite organic/inorganic hybrid materials using controlled/"living" radical polymerization," *Chem. Mater*, vol. 13, pp. 3436-3448, 2001.
- [51] P. Gómez-Romero e C. Sánchez, *Functional hybrid materials*: Vch Verlagsgesellschaft MbH, 2004.
- [52] G. Kickelbick, *Hybrid materials: synthesis, characterization, and applications*: Wiley-VCH, Weinheim, 2007.
- [53] N. José e L. Prado, "Hybrid organic-inorganic materials: preparation and some applications," *Química Nova*, vol. 28, pp. 281-288, 2005.
- [54] B. Novak, "Hybrid nanocomposite materials-between inorganic glasses and organic polymers," *Advanced Materials*, vol. 5, pp. 422-433, 2004.
- [55] D. Carter, "Spectroscopic studies of vanadium and chromium in crystalline and amorphous silica matrices," 2004.
- [56] C. Sanchez, L. Rozes, F. Ribot, C. Laberty-Robert, D. Grosso, C. Sassoye, C. Boissiere, e L. Nicole, "Chimie douce: A land of opportunities for the designed construction of functional inorganic and hybrid organic-inorganic nanomaterials," *Comptes Rendus Chimie*, vol. 13, pp. 3-39.
- [57] C. M. S. Vicente, "Processamento de Híbridos Orgânicos-Inorgânicos para Óptica Integrada," Mestrado, Departamento de Física, Universidade de Aveiro, Aveiro, Portugal, 2007.
- [58] V. de Zea Bermudez, L. Carlos, e L. Alcacers, "Sol- Gel Derived Urea Cross-Linked Organically Modified Silicates. 1. Room Temperature Mid-Infrared Spectra," *Chem. Mater*, vol. 11, pp. 569-580, 1999.
- [59] P. Tien e R. Ulrich, "Theory of prism-film coupler and thin-film light guides," *J. Opt. Soc. Am*, vol. 60, pp. 1325-1337, 1970.
- [60] V. Fernandes, "Ferramentas para caracterização de guias de ondas," Licenciatura Bolonha, Departamento de Física, Universidade de Aveiro, Aveiro, Portugal, 2008.
- [61] R. Ulrich e R. Torge, "Measurement of thin film parameters with a prism coupler," *Applied optics*, vol. 12, pp. 2901-2908, 1973.
- [62] M. Jazbinsek, L. Mutter, e P. Günter, "Photonic applications with the organic nonlinear optical crystal DAST," *IEEE Journal of Selected Topics in Quantum Electronics*, vol. 14, pp. 1298-1311, 2008.
- [63] C. Song, M. B. Dickinson, L. Su, S. Zhang, e D. Yaussey, "Estimating average tree crown size using spatial information from Ikonos and QuickBird images: Across-sensor and across-site comparisons," *Remote Sensing of Environment*, vol. 114, pp. 1099-1107, 2010.
- [64] Disponível em: <http://www.edmundoptics.com/technical-support/microscopy/understanding-microscopes/>